



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Estudio de la movilidad de nanopartículas de hierro y óxidos de hierro aplicadas a la remediación del agua subterránea

Trabajo realizado por:

Giacomo Bravaccini

Dirigido por:

Prof. Vicenç Martí Gregorio

Máster en:

Ingeniería Ambiental

Barcelona, 20 de septiembre de 2017

Departamento de Ingeniería Química

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Agradecimientos

Un breve listado de las personas a las cuales quiero dar las gracias tras haber hecho realidad este gran momento al cual he conseguido llegar:

Mil gracias a toda mi familia, para no haber dejado de apoyarme y empujarme hacia el éxito y al interpretar retos siempre más complicados y emocionantes.

Mil gracias a mis compañeros de curso, la cual gran mayoría se demostró siempre disponible y atenta a las necesidades de una persona que está viviendo al extranjero. Un agradecimiento particular a Pol, Toni y Hugo, fieles compañeros en esta aventura.

Mil gracias a todos los profesores del master y un particular agradecimiento al Prof. Vicenç Martí Gregorio, disponible a todas horas para responder a mis dudas.

Mil gracias a Ariston Thermo Iberica, empresa con la cual estoy trabajando, para la inmediata confianza en mí como persona y como profesional, confianza que me regaló estímulos para seguir trabajando en este proyecto con el mismo gusto de cuando lo empecé.

Mil gracias a todas las personas que eligieron no apostar por mí, gracias a ellas pude mejorarme, afinar mi personalidad y aumentar mi resiliencia interior.

Giacomo Bravaccini

Tabla de contenido

Agradecimientos.....	2
Índice de Figuras.....	4
Índice de Tablas	5
Resumen	7
1. Planteamiento del Estudio.....	9
1.1 Objetivo.....	10
2. Síntesis de partículas Nzvi.....	10
2.1 Síntesis de nZVI usando cloruro férrico (Tipo I nZVI).....	10
2.2 Síntesis de nZVI usando sulfato ferroso (Tipo II y III nZVI).....	11
2.3 Síntesis utilizando el método Top-Down	11
3. Aplicación de la nano-remediación de acuíferos subterráneos contaminados	11
3.1 Investigación detallada del sitio.....	11
3.2 Modelo conceptual, CSM (Conceptual Site Model).....	12
3.3 Visión general de las NPs disponibles	12
3.4 Ventana de aplicabilidad (operation window).....	12
3.5 Estructura de una nano-remediación	13
3.6 Estudios Previos (pre-screening).....	14
3.7 Ensayos específicos de reactividad y movilidad.....	15
3.7.1 Ensayos específico de reactividad	16
3.7.2 Informaciones y parámetros obtenidos tras los ensayos de reactividad	19
3.8 Parámetros para NPs basadas en ZVI	19
4. Modelos para el estudio de la movilidad de nanopartículas en ambiente subterráneo.....	21
4.1 Modelos de equilibrio	25
5. Materiales y metodología: implementación del modelo MNM1D.....	26
5.1 Condiciones de contorno	29
5.2 Tipología de los resultados	29
6. Resultados y comentarios.....	31

6.1	Resultados simulaciones 1 – 4	31
6.2	Resultados simulaciones 5 y 6 (sitio tipo “Langmuir”).....	36
6.3	Resultados simulaciones 7 y 8	43
7.	Conclusiones.....	50
8.	Referencias	53

Índice de Figuras

Fig.3.1: Diagrama de flujo de una remediación con NPs. Fuente: Generalized Guideline for Application of Nanoremediation.....	13
Fig.3.2: Diagrama de flujo relativo a los ensayos de reactividad y movilidad de las NPs. Fuente: Generalized Guideline for Application of Nanoremediation	17
Fig..4.1: Ejemplo isothermas: Langmuir(gris), lineal (naranja), mixta (azul). Fuente: Wikipedia. ¡Error! Marcador no definido.	
Fig. 6.1: Curvas de “Breakthrough” de las simulaciones 1 – 4. Fuente: datos del modelo MNM1D, elaboración propia del gráfico.....	31
Fig. 6.2: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna test1. Fuente: MNM1D Main File.	33
Fig. 6.3: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna test2. Fuente: MNM1D Main File	33
Fig. 6.4: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna para el test 3. Fuente: MNM1D Main File	34
Fig. 6.5: Perfil de “breakthrough” para la simulación 5 confrontado con el trazador. Fuente: MNM1-D Main File	36
Fig. 6.7: detalle del tramo de subida del perfil de “breakthrough” para el test 5 y comparativa con el trazador. Fuente: elaboración propia.	36
Fig. 6.6: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 5. Fuente: MNM1D Main File	37
Fig. 6.8: isoterma de adsorción de Langmuir para el test 5. Fuente: elaboración propia	38
Fig. 6.9: detalle de la isoterma del test 5, tramo no lineal donde quedan la S0 teórica y la S0 calculada (Ecuación 17). Fuente: elaboración propia	39

Fig. 6.10: perfil de “breakthrough” para la simulación 6 confrontado con el trazador. Fuente: MNM1-D Main File	40
Fig. 6.11: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 6. Fuente: MNM1D Main File	40
Fig. 6.12: detalle del tramo de subida del perfil de “breakthrough” para el test 6 y comparativa con el trazador. Fuente: elaboración propia.	41
Fig. 6.13: isoterma de adsorción de Langmuir para el test 6. Fuente: elaboración propia.	42
Fig. 6.14: comparación entre las isotermas de los testes 5 y 6. Fuente: elaboración propia.....	43
Fig. 6.15: perfil de “breakthrough” para la simulación 7 confrontado con el trazador y el perfil del test 1. Fuente: MNM1-D Main File	44
Fig. 6.16: isoterma del test 7, condiciones de columna heterogénea. Fuente: elaboración propia	45
Fig. 6.17: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 7. Fuente: MNM1D Main File	46
Fig. 6.18: perfil de “breakthrough” para la simulación 8 confrontado con el trazador y test 3. Fuente: elaboración propia.....	47
Fig. 6.19: isoterma del test 8, condiciones de columna heterogénea. Fuente: elaboración propia.	48
Fig. 6.20: representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 8. Fuente: MNM1D Main File	49
Fig. 7.1: comparativa general perfiles de “breakthrough”, testes 1-8	50

Índice de Tablas

Tabla 1: datos necesarios para los ensayos específicos del sitio a remediar	16
Tabla 2: Paramentros utilizados para las ocho simulaciones con el modelo matematico MNM1D. Fuente: MNM1D Main File.	27
Tabla 3: duración y discretización de las inyecciones de NPs en columna. Fuente: MNM1D Main File.	27
Tabla 4: valores utilizados para las simulaciones con el modelo matematico MNM1D. Los valores se encontraron en el artículo (T. Tosco y R. Sethi, 2009) y (C. Bianco et.al., 2016).	28
Tabla 5: comparativa entre coeficiente de retardo resultante de las simulaciones y el retardo utilizado en la referencia. Fuente: elaboración propia	32
Tabla 6: comparativa entre valores de adsorción medidos y los teóricos. Fuente: elaboración propia.....	35

Tabla 7: Valores de concentración y adsorción próximos a la C0 de operación. Fuente: elaboración propia.....	38
Tabla 8: comparativa entre retardo teórico y retardo experimental para el test 7	45
Tabla 9: comparativa entre adsorción teórica y experimental para el test 7. Fuente: elaboración propia	45
Tabla 10: comparativa entre retardo teóricos. Fuente: elaboración propia	48
Tabla 11: Comparativa entre adsorción teórica y experimental para el test 8, 1,2 y CFT. Fuente: elaboración propia.....	49
Tabla 12: comparativa general retardos experimentales vs. teóricos	51
Tabla 13: comparativa general de las adsorciones.....	52

Resumen

Versión en castellano

Las nanopartículas (NPs) artificiales pueden actuar como agentes utilizados en una remediación del agua subterránea, cuando son inyectados voluntariamente en el subsuelo. Las NPs de hierro y sus óxidos, son las más extendidas en la remediación de acuíferos y a nivel metodológico el estudio de su movilidad resulta determinante. Con el objetivo de llegar a un nivel de mayor conocimiento sobre las dinámicas relativas al transporte de estas NPs en medio poroso (MP), en este trabajo se efectúan ocho diferentes simulaciones (test 1 – 8) utilizando el modelo matemático unidimensional MNM1D con datos de publicaciones con el uso de NPs en remediación. Cuatro simulaciones se configuran para simular condiciones de columna homogéneas y con un patrón de equilibrio que sigue una isoterma lineal (site 2), dos se configuran para simular condiciones de columna homogéneas con un patrón de equilibrio que sigue una isoterma de Langmuir (site 1) y dos más se configuran para simular condiciones de columna heterogénea, condición que prevé un dualismo entre los dos patrones de equilibrio citados anteriormente. Tras un análisis de los datos proporcionados por el modelo, se observa que en las primeras 6 simulaciones el modelo responde de manera concorde a las hipótesis de equilibrio avanzadas por el autor, permitiendo relacionar cálculos experimentales sobre adsorción del MP y coeficientes de retardo. Para las últimas dos simulaciones se destaca una mayor flexibilidad y adaptabilidad del modelo a una configuración de columna más compleja respecto a las simulaciones anteriores. Además, se observa un predominio muy marcado del patrón de equilibrio lineal, hecho que permite tratar los datos como en las primeras cuatro simulaciones, si bien los factores cinéticos diferencian los perfiles obtenidos. En estas simulaciones, en 6 de los 8 casos, la totalidad de las NPs inyectadas se extrae por la columna

El modelo se considera una herramienta más que válida para adquirir un mayor conocimiento en materia de transporte de NPs en subterráneo, incluso para aplicarlo al estudio de las NPs como contaminantes en el agua subterránea.

English versión

Engineered nanoparticles (NPs) can act as agents used in groundwater remediation, when they are voluntarily injected into the subsoil. The NPs of iron and their oxides are the most widespread in the remediation of groundwater and, methodologically, the study of their mobility is determinant. In order to reach a higher level of knowledge about the dynamics related to the transport of these NPs in porous medium (MP), in this work eight different simulations (test 1 - 8) are performed using the MNM1D one - dimensional mathematical model with data from publications with the use of NPs in groundwater remediation. Four simulations are configured to simulate homogeneous column conditions with an equilibrium pattern following a linear isotherm (site type 2), two are configured to simulate homogeneous column conditions with an equilibrium pattern following a Langmuir

isotherm (site type 1) and two more are configured to simulate heterogeneous column conditions, a condition that predicts a dualism between the two equilibrium patterns mentioned above. After an analysis of the data provided by the model, it is observed that in the first 6 simulations the model responds in a manner compatible with the equilibrium hypotheses advanced by the author, allowing to relate experimental calculations on MP adsorption and delay coefficients. For the last two simulations, a greater flexibility and adaptability of the model to a more complex column configuration is emphasized with respect to the previous simulations. In addition, a very marked predominance of the linear equilibrium pattern is observed, a fact that allows to treat the data as in the first four simulations, although the kinetic factors differ the profiles obtained. In these simulations, in 6 out of the 8 cases, all injected NPs are extracted through the column

The model is considered to be a valid tool for acquiring a better understanding of the transport of NPs in underground areas, even for the study of NPs as pollutants in groundwater.

1. Planteamiento del Estudio

La necesidad de un suministro de agua sostenible y seguro está obligando a los países en desarrollo a implementar métodos innovadores y económicos para la purificación y el tratamiento del agua subterránea contaminada y de las aguas residuales. El multidisciplinario "nano-boom" ha llevado a la evolución de una amplia gama de nuevas tecnologías para aplicaciones domésticas e industriales, incluyendo mejoras entre los métodos para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas ([Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009](#)).

Hoy en día las nanopartículas artificiales (NPs) se emplean en varios procesos industriales y para la fabricación de muchos productos comerciales (por ejemplo, protector solar, aditivos alimentarios, etc.). ([Li et al., 2006](#)). Debido a su tamaño sub-micrométrico y sus estructuras moleculares y/o atómicas únicas, se ha demostrado que muchos nanomateriales poseen propiedades mecánicas, magnéticas, ópticas, electrónicas, catalíticas y químicas distintivas que contribuyen a aplicaciones prometedoras en energía, óptica, electrónica, suministro de fármacos y diagnóstico médico. A lo largo de este trabajo, se estudiará el posible alcance de algunas nanopartículas específicas de hierro y sus óxidos, tras utilizarlas con el fin de remediar acuíferos subterráneos contaminados por moléculas inorgánicas cuales son PAHs, PCBs y metales pesados ([Bradford et al 2002](#); [Milano and Guerra 2009](#)). Hace falta decir que en la mayoría de los casos la liberación de estos materiales en el medio ambiente como contaminantes es una consecuencia no deseada, mientras que en otros casos se introducen las NP en el medio ambiente a propósito, por ejemplo, para la remediación de aguas subterráneas. ([Tratnyek and Johnson, 2006](#)). Dicho esto, las principales propiedades esenciales para el uso de cualquier nanopartícula diseñada para la remediación in situ incluyen (a) alta reactividad para la remoción de contaminantes, (b) movilidad suficiente dentro de los medios porosos, (c) longevidad reactiva suficiente (d) baja toxicidad y (e) estabilidad físico-química. ([Zhang, 2003](#); [Crane and Scott, 2012](#)).

La adaptación de las NP de hierro cero-valente (nZVI) proporciona varias ventajas en comparación con la microescala ZVI (que se utiliza como material reactivo en barreras reactivas permeables) incluyendo (a) un aumento en la velocidad de reacción reductora de degradación, (b) una disminución de la dosificación del reductor, (c) control sobre el riesgo de liberación de productos intermedios tóxicos, y (d) generación de un producto final no tóxico. ([Hartland, 2013](#))

1.1 Objetivo

El objetivo principal de este trabajo será lo adquirir un mayor conocimiento sobre los fenómenos que gobiernan el transporte de NPs en el subsuelo. Con este fin, se efectúan ocho simulaciones con el modelo matemático unidimensional “MNM1D”, desarrollado por un equipo de investigadores de la Università di Torino, herramienta que permite modelizar el transporte de micro y NPs en medios porosos. Sin embargo, para una mayor comprensión sobre el rol de las NPs utilizadas en la remediación de los acuíferos, en este trabajo se explicarán también: 1) los procedimientos de síntesis de estos nanomateriales; 2) la metodología de trabajo utilizada (desde los estudios previos hasta el seguimiento) y los fenómenos químicos y físicos de interacción de NPs con el medio poroso.

2. Síntesis de partículas Nzvi

La síntesis de las nanopartículas de hierro se puede hacer usando dos enfoques: “top-down” y “bottom-up”. En el primero, los materiales de gran tamaño se convierten en nZVI con la ayuda de procesos mecánicos y químicos tales como fresado, grabado y / o mecanizado ([U.S. Environmental Protection Agency, 2010](#), [Crane and Scott, 2012](#)). Este último enfoque se basa en el "crecimiento" de las nanoestructuras átomo por átomo o molécula por molécula mediante síntesis química, auto-ensamblaje, montaje posicional, etc. ([Li et al., 2006](#)). Se utilizaron tres esquemas de síntesis distintos en la Universidad de Lehigh para preparar el nZVI. Todos implicaron la reducción y precipitación de ZVI a partir de sales de hierro en soluciones acuosas usando borohidruro de sodio como reductor.

2.1 Síntesis de nZVI usando cloruro férrico (Tipo I nZVI)

En esta síntesis, se añade lentamente borohidruro sódico 0,25 M a hexahidrato de cloruro férrico 0,045 M, en solución acuosa, en condiciones mezcladas vigorosamente; De manera que los volúmenes de las soluciones de borohidruro y sal férrica sean aproximadamente iguales (es decir, 1: 1 v / v). El tiempo de mezclado es generalmente de 1 hora. Las partículas de nano-hierro resultantes se lavaron sucesivamente con agua destilada, típicamente > 100 ml g⁻¹. La masa de nanopartículas sólidas se recuperó mediante filtración a vacío y se lavó con etanol. Si se desean partículas bimetálicas, la masa de etanol-nZVI húmedo se empapa en una solución de etanol que contiene aproximadamente acetato de paladio al 1%

2.2 Síntesis de nZVI usando sulfato ferroso (Tipo II y III nZVI)

Este método fue desarrollado debido a dos preocupaciones. En primer lugar, la sal de cloruro férrico es altamente ácida e higroscópica, por lo que la seguridad es un problema importante. Otra preocupación fue el potencial de efectos perjudiciales de los niveles excesivos de cloruro de la matriz nZVI en los ensayos de degradación para sitios donde los hidrocarburos clorados son el contaminante indeseado. Se preparó el nZVI de Tipo II vertiendo volúmenes iguales de borohidruro de sodio 0,50 M a 0,15 l*min⁻¹ en sulfato ferroso 0,28 M. Las nanopartículas terminadas se lavaron con agua destilada (> 100 ml g⁻¹), después con etanol y se purgaron con nitrógeno en un recipiente sellado de polietileno. El tipo III nZVI también se sintetizó utilizando el método de sulfato. Fue la última generación de nZVI con el tamaño medio de partícula de 50-70 nm. El contenido de humedad del Tipo III nZVI fue menor (es decir, 20-30% en comparación con 40-60% para los Tipos I y II).

2.3 Síntesis utilizando el método Top-Down

En los últimos años, la empresa Golder Associates Inc. ha surgido como un líder del mercado para el despliegue de campo a gran escala de nZVI. Producen nZVI en grandes cantidades por aproximación de arriba hacia abajo (metodología Top-Down) mediante el rectificado mecánico de hierro macroscópico en sistemas planetarios de molino de bolas. Aunque el método de producción es muy simple, las nanopartículas así producidas exhiben una energía de superficie muy alta y por lo tanto son propensas a la agregación. ([Li et al., 2006](#) y [Crane and Scott, 2012](#))

3. Aplicación de la nano-remediación de acuíferos subterráneos contaminados

Con el fin de facilitar la comprensión de esta metodología de recuperación, hace falta describir por completo su estructura. En primer lugar, hay una fase de estudios previos, anteriores a la fase de “pre-screening”, que aportarán informaciones de fundamental importancia para el éxito de la remediación.

3.1 Investigación detallada del sitio

Antes de cualquier acción de remediación, debe realizarse una investigación detallada del lugar donde se quiere implementar. El objetivo de esta investigación es describir de manera muy clara la hidrogeología y la hidroquímica, así como la distribución de contaminantes en el acuífero. Además, es necesario delimitar los

edificios existentes, cimientos, cables, tuberías, etc., que potencialmente influyan en la implementación de las acciones de remediación. Basándose en esta información, se debe desarrollar un modelo conceptual.

3.2 Modelo conceptual, CSM (Conceptual Site Model)

Un modelo conceptual describe el lugar supuestamente objeto de remediación y delinea las potenciales vías de los contaminantes hacia los receptores (humanos, animales, plantas, etc.). A continuación, define cómo controlar/cortar estas vías con el fin de proteger los receptores y, por tanto, el medio ambiente. Idealmente, todas las vías pueden ser controladas por una sola tecnología de remediación, sin embargo, en la mayoría de los casos será necesario un enfoque escalonado (por ejemplo: tecnología A para controlar el camino hacia el agua subterránea, tecnología B para controlar el camino al aire, etc.).

3.3 Visión general de las NPs disponibles

Aunque en este elaborado se tratará de nZVI, hay que saber que no son la única nano-herramienta para la remediación de un acuífero contaminado. De hecho, existe una gama de NP y están disponibles comercialmente o se están desarrollando y probando. En el proyecto de investigación europeo NanoRem (www.nanorem.eu) se resumen brevemente sus principales propiedades. Las NP tienen diferentes propiedades respecto a su migración en el subsuelo, su reactividad y longevidad.

3.4 Ventana de aplicabilidad (operation window)

Como todas las tecnologías de remediación, la nano-remediación tiene sus beneficios, pero también limitaciones técnicas. Éstas se describen en las tablas de Ventana Operativa que se proporcionan en el Anexo I - Ventana de Operación para la nano-remediación.

3.5 Estructura de una nano-remediación

La estructura de una remediación con NPs está delineada en el diagrama de flujo representado en Fig. 3.1:

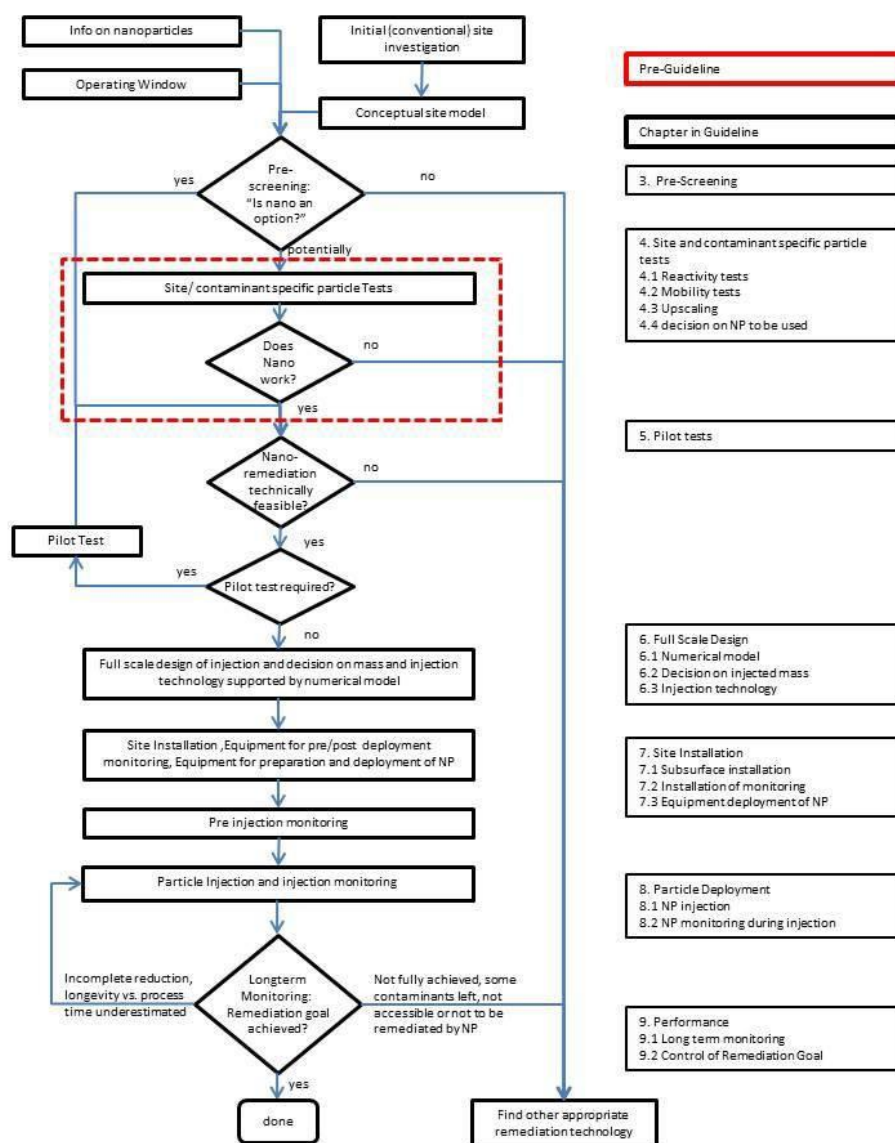


Fig.3.1: Diagrama de flujo de una remediación con NPs. Fuente: Generalized Guideline for Application of Nanoremediation

3.6 Estudios Previos (pre-screening)

Antes elegir una nano-remediación como herramienta de remediación de un acuífero contaminado, es necesario efectuar una evaluación previa, que estime que este tipo de tecnología sea apta a nuestro objetivo en el sitio en que tenemos que actuar.

La herramienta “Pre-Screening”, facilitada por el proyecto europeo NanoRem, puede usarse para delinear si la nano-remediación podría ser un método viable para remediar un sitio contaminado dado. Aunque este elaborado trate de las solas nZVI, es necesario decir que antes de entrar en la herramienta de “pre-screening” se debe tomar la decisión sobre un tipo de partícula. La óptima partícula óptima debe seleccionarse en base a un modelo conceptual sólido, una comprensión profunda de las propiedades de diferentes nanopartículas y la ventana de aplicabilidad. La herramienta de “pre-screening” ayudará a verificar la elección y, si es necesario, señalar posibles obstáculos.

La herramienta “pre-screening” se basa en un archivo de Microsoft Excel® donde se evalúan varios parámetros de entrada para que se haga la primera estimación sobre si la aplicación de NPs es prometedora. Además, se identifican los parámetros críticos que pueden necesitar una evaluación adicional para el sitio en cuestión. La herramienta se subdivide en tres secciones principales:

- La primera sección cubre algunas condiciones generales del sitio, algunas de las cuales se utilizan más adelante para calcular condiciones compuestas.
- La segunda sección contiene las condiciones hidroquímicas, que son esenciales para las técnicas de remediación química.
- En la tercera sección se solicitan algunas condiciones hidrogeológicas, que finalizan el cuadro general del caso.

Para la mayoría de los parámetros, la decisión se hace sobre la base de valores de umbral; otros parámetros están interrelacionados y la evaluación será completa cuando todos los parámetros serán proporcionados por el usuario. Si los parámetros requeridos no están disponibles o son irrelevantes para el sitio e cuestión, pueden omitirse. El parámetro será entonces, sin embargo, marcado como desfavorable.

Al final la herramienta proporciona una evaluación general basada en la ratio entre parámetros favorables y desfavorables. Una vez más es favorable (= ningún obstáculo obvio) o desfavorable (= obstáculos potenciales / riesgos). En caso de un resultado desfavorable, los parámetros identificados como críticos deben proporcionar una base para otras pruebas específicas del sitio y pruebas específicas de partículas que deben realizarse. Cuantos más parámetros se identifiquen como críticos, más investigaciones adicionales deberán realizarse y menos será una aplicación exitosa o económicamente viable.

Sin embargo, la interacción entre algunos de los factores influyentes es muy compleja y no puede reflejarse exclusivamente en una herramienta sencilla como esta. Por lo tanto, la utilización de la herramienta no puede sustituir a la consulta de expertos cuando se decide sobre la aplicación de la nano-remediación en un sitio determinado.

Basándose en los resultados de la herramienta de “pre-screening”, el usuario puede entrar directamente en la fase de planificación técnica y diseñar la aplicación. Alternativamente, si uno o varios parámetros son menos favorables, se necesitan investigaciones adicionales del lugar o ensayos de partículas específicos para probar la idoneidad de la partícula en las condiciones presentes en el sitio. Los ensayos de partículas incluyen la investigación del comportamiento de transporte y / o la reactividad bajo las condiciones dadas en el sitio. Las pruebas específicas de un sitio pueden requerir tomar muestras de suelo y / o agua subterránea mientras se preservan sus propiedades; incluso pueden incluirse la instalación de equipos de muestreo adicionales y la aplicación de estrategias de muestreo específicas.

3.7 Ensayos específicos de reactividad y movilidad

Sobre la base de los resultados de la fase de pre-selección, se propone un tipo de NPs comercialmente disponibles para remediar un tipo de contaminante dado en un sitio concreto. Los productos NP comercialmente disponibles pueden ser suministrados por el productor como una suspensión lista para usar o con un protocolo para la preparación de una suspensión NP. Se recomienda encarecidamente verificar experimentalmente las reclamaciones del productor, incluidos los controles de calidad / control de calidad de los lotes y la sugerencia de la herramienta de preselección.

Las pruebas específicas del sitio explican la reactividad y / o la movilidad de la suspensión de NP seleccionada. Se recomiendan pruebas de reactividad específicas del sitio si:

- I) El contaminante objetivo no está en la lista de objetivos del productor o
- II) Si las condiciones del sitio se están desviando ligeramente de la ventana de aplicación óptima definida por el proveedor y si
- III) La experiencia en cuanto a las aplicaciones de campo efectuadas es todavía limitada.

Las pruebas de movilidad deben llevarse a cabo en cualquier caso y los experimentos deben realizarse en condiciones de laboratorio similares a las del campo. Se recomienda que, siempre que esté disponible, se utilicen medios porosos representativos y aguas subterráneas del sitio contaminado. Si el material del sitio no está disponible, las pruebas de laboratorio deben diseñarse de acuerdo con los parámetros hidrogeológicos e hidrogeoquímicos conocidos en el campo (Tabla 1). Además, para el diseño de las pruebas

de movilidad se requiere información sobre la velocidad del flujo de agua subterránea y la velocidad de inyección esperada, basada en la tecnología de inyección aplicable para el sitio de campo en particular.

Tabla 1: datos necesarios para los ensayos específicos del sitio a remediar

Parámetros para el ensayo de movilidad	Parámetros para el ensayo de reactividad
Tipo de contaminación: piscina(s) / residual / penacho	
Velocidad agua subterránea, v	Tipo y contenido del contaminante a tratar
Conductividad hidráulica, K	pH, capacidad de Buffer del contaminante
Porosidad efectiva, n_e	E_h (potencial redox)
Curva granulométrica (en alternativa d_{10} , d_{50} , d_{90})	Contenido O_2
Diámetro medio del medio poroso (d_c)	Aniones
Composición mineral del medio poroso	Cationes
	Contenidos Fe^{2+} , Mn^{2+}
	NOM (Materia Orgánica Natural)

3.7.1 Ensayos específico de reactividad

Cada sitio se caracteriza por su espectro de contaminantes específicos y sus condiciones hidrogeoquímicas que incluyen pH, concentración de oxígeno disuelto, ORP (Oxidation Reduction Potential), iones inorgánicos disueltos y materia orgánica (DOM) en agua subterránea, así como la composición mineral y el contenido de materia orgánica en los sedimentos. Estos factores específicos del sitio pueden tener una influencia sustancial en la reactividad, eficiencia, longevidad de las NPs y formación de productos secundarios. Para NPs de hierro y otras partículas basadas en ZVI, el conocimiento sobre el impacto de diversos parámetros hidrogeoquímicos está bien establecido y se pueden definir ventanas de operación para establecer donde se encuentra el rango de aplicabilidad óptima.

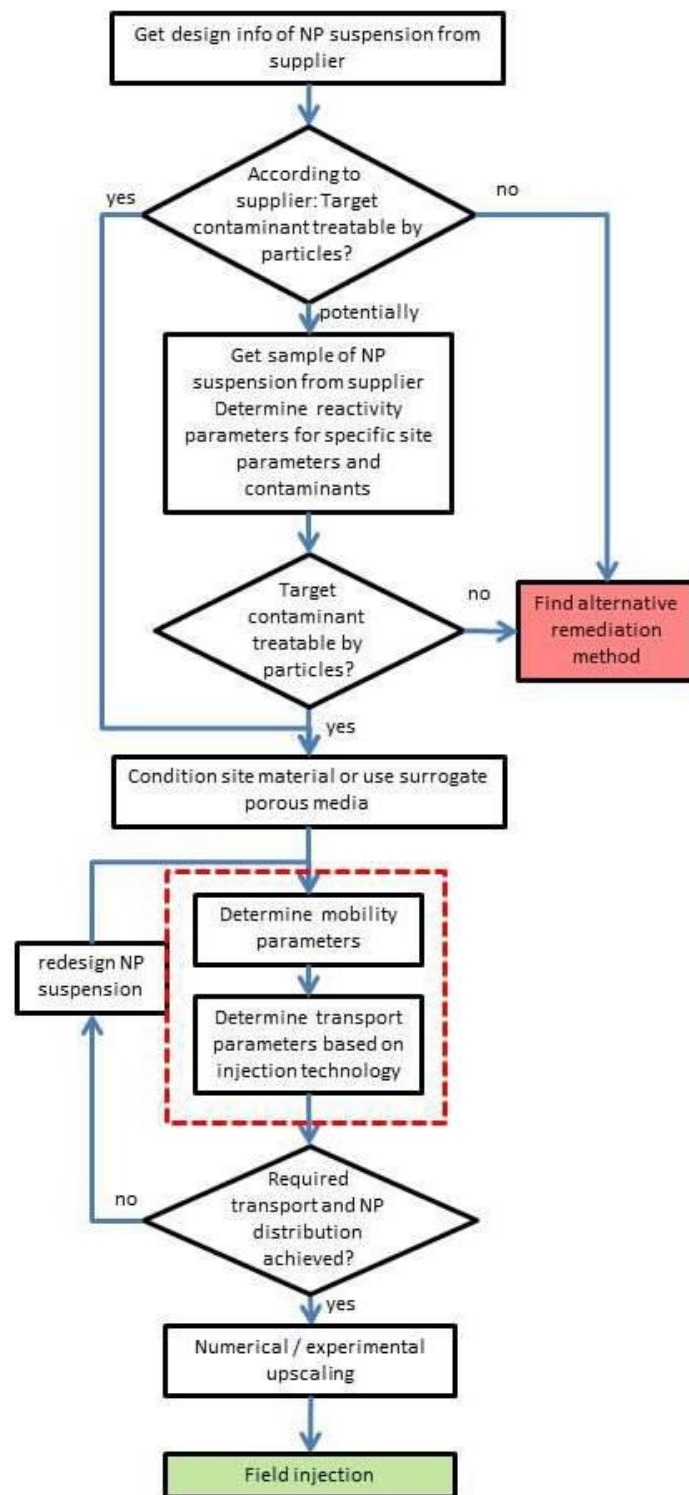


Fig.3.2: Diagrama de flujo relativo a los ensayos de reactividad y movilidad de las NPs. Fuente: Generalized Guideline for Application of Nanoremediation

Las pruebas de reactividad específicas del sitio en el laboratorio pueden omitirse, si las condiciones del sitio pueden ser claramente identificadas para estar dentro de la ventana de operación óptima, aunque no sea recomendable. Esta ventana de operación debe ser definida por el productor de NPs y corroborada por los informes públicos disponibles de pruebas previas, de laboratorio y campo. Sin embargo, si hay desviaciones en uno o más parámetros o incertidumbres sobre las interacciones específicas del sitio, las pruebas a escala de laboratorio pueden salvaguardar las decisiones antes de entrar en las pruebas piloto. Por otro lado, las pruebas de reactividad específicas del sitio son indispensables si los contaminantes a tratar no están en la lista de objetivos de los productores y/o no existen datos de ensayos de campo previos para la combinación NP/contaminante específica.

La simulación de condiciones de campo a través de pruebas de reactividad de laboratorio es una práctica común y permite la aproximación de la reactividad general de las partículas hacia el contaminante objetivo. Sin embargo, difícilmente se pueden crear condiciones similares a las reales del campo en el laboratorio. Aunque los experimentos pueden hacerse con muestras de agua y suelo del campo, la información alcanzable es naturalmente limitada ya que:

- I) el experimento sólo puede dar una imagen segmentada, puntual y en pequeña escala del sitio con respecto a los aspectos relativos a la reactividad específica de las NPs;
- II) todas las etapas de muestreo, envío, almacenamiento y configuración experimental utilizando muestras del sitio son propensas a distorsionar las condiciones hidrogeoquímicas. Se deben cumplir las precauciones, p.ej. con el fin de mantener plenamente las condiciones anaerobias, evitar la pérdida de compuestos volátiles, o incluso más difícil, para mantener una determinada microbiología indígena.

Así, trabajar con agua sintética adaptada a los parámetros más importantes del sitio, con respecto al espectro de contaminantes, composición de iones inorgánicos, fuerza iónica, pH y contenido de O₂, puede ser una buena alternativa al uso del material original del sitio, dependiendo de los procesos específicos que tienen que ser considerados. En el caso en que un sitio se considere generalmente tratable por un tipo de partícula, el resultado esperado de la prueba de reactividad específica del sitio son parámetros cuantitativos que pueden servir como parámetros de entrada para el modelo, con el objetivo final de determinar el volumen / masa requerido de material y el plazo necesario para alcanzar una determinada meta de remediación y para identificar la huella de la medida de remediación en el sitio específico.

3.7.2 Informaciones y parámetros obtenidos tras los ensayos de reactividad

Las pruebas de reactividad proporcionan información sobre:

- el intervalo de velocidades de reacción entre el contaminante y las partículas reactivas en las condiciones de ensayo,
- los productos / subproductos / productos intermedios esperados y
- en la mayoría de los casos también destino químico / tiempo de vida de las partículas reactivas.

Junto con las herramientas de modelado, estos datos brutos se pueden utilizar para el diseño de la aplicación de campo y se puede estimar la masa de entrada del componente NP reactivo. Si el contaminante objetivo no se encuentra en la lista de objetivos del productor, la identificación de los productos de reacción finales y de los intermedios es de gran relevancia para la evaluación del impacto ambiental. En general, común a todos los tipos de partículas es que los parámetros cinéticos para la degradación de contaminantes objetivo se determinan a partir de los perfiles de concentración en el tiempo para la eliminación de contaminantes. Los parámetros cinéticos son constantes de velocidad de reacción basadas en datos cinéticos de adaptación a modelos adecuados o, en el caso de cinemáticas complicadas, medidas más simples como medias vidas o tiempos de contacto requeridos para alcanzar cierto grado de eliminación.

Los factores clave y las medidas para la eficiencia de las partículas, así como las interferencias por condiciones específicas del sitio, dependen fuertemente del modo de acción de las NPs consideradas. A continuación, se analizan los factores y parámetros más importantes para las NPs basadas en ZVI, parámetros comunes a todas la NP con capacidades reductoras.

3.8 Parámetros para NPs basadas en ZVI

Tomando como referencia el proyecto de investigación europeo NanoRem, el grupo de NPs consideradas comprende productos nZVI (por ejemplo, NANOFE 25S, NANOFE STAR, FerMEG12), partículas complejas basadas en ZVI (por ejemplo, Carbo-Iron®) y óxidos que contienen Fe (II) (por ejemplo, Bioname- magnetita). Los factores y parámetros mas importantes para este grupo de partículas son:

- Constantes de la tasa de reacción: si el reactivo (en la mayoría de los casos, el metal valórico cero) se aplica con un exceso suficiente, la degradación de contaminantes en la mayoría de los casos sigue una cinética de pseudo-primer orden. Para las partículas basadas en nZVI, las constantes de velocidad de reacción normalizadas de superficie se indican con k_{SA} en $[L (m^2 \cdot min)^{-1}]$.

- **Constantes de la vida útil y / o de la tasa de consumo de la partícula:** Los metales cero valentes como el NZVI se consumen no sólo por la reacción con contaminantes objetivo, sino también por corrosión anaerobia y reacción con otras especies oxidantes (por ejemplo, O₂ disuelto o nitrato) presente. La tasa de corrosión anaerobia puede estar influenciada por la composición del agua subterránea (pH e iones inorgánicos tales como sulfato y materia orgánica natural). Por lo tanto, en experimentos de laboratorio bajo condiciones relevantes del sitio preferiblemente con material de sitio, se controla el agotamiento en contenido de metal de valencia cero con el tiempo y, si es posible, se describe mediante modelos cinéticos adecuados con el fin de obtener constantes de velocidad para el modelado. La corrosión anaeróbica es frecuentemente seguida por la detección de la evolución H₂.
- **Eficiencia de partícula (ϵ):** La eficiencia de partícula (ϵ [-]) se define como la fracción de constituyente de partícula potencialmente reactiva que se utiliza para degradar un contaminante. La eficiencia de la partícula está limitada por procesos de consumo tales como la corrosión.
- **Productos e intermedios:** La transformación reductora generalmente ataca ciertas funcionalidades en moléculas contaminantes orgánicas, pero no puede conducir a la degradación de la columna vertebral del carbono. Idealmente, los contaminantes halogenados se convierten completamente en hidrocarburos no halogenados con liberación concomitante de iones haluro como se ha mostrado, p. Para TCE y PCE como los contaminantes más importantes de las partículas basadas en nZVI. Sin embargo, para las nuevas partículas de tipo cero-valente de tipo metálico o contaminantes halogenados "nuevos" o "emergentes", debe excluirse la formación de productos sin salida peligrosos. La transformación reductora y la subsiguiente activación de metales pesados (por ejemplo, Cr (VI), radionucleidos U (VI), Tc (VII), Re (VII) y metaloides (por ejemplo Se (VI)) por nZVI y otras partículas reductoras No sólo la identificación de productos de reacción a corto plazo sino que tiene que tener en cuenta los efectos a largo plazo, debido a que los metales o radionucleidos inmovilizados por reductores de NP pueden sufrir reoxidación o remobilización dependiendo de los cambios en las condiciones biogeoquímicas (Especialmente potencial redox) en el subsuelo, aunque la información sobre la estabilidad a largo plazo de los contaminantes estabilizados in situ es muy limitada hasta ahora.

En general, se recomienda una secuencia de experimentos con un grado creciente de complejidad. Es oportuno comenzar con el “screening” y la confirmación de la aplicabilidad de NPs en experimentos tipo “batch” con agua sintética o agua del sitio a remediar y, en caso de evaluación positiva, se recomienda seguir con experimentos con muestras de suelo del sitio específico. La configuración detallada de los experimentos depende del modo de acción de las nanopartículas y de las preguntas específicas que se deben responder. A

continuación, se resumen las ventajas y desventajas de las pruebas “batch” y test en columna para los ensayos de reactividad específicos.

Experimentos en “batch”:

- detección rápida de la reactividad frente a un conjunto de contaminantes objetivo y / o condiciones de reacción;
- las condiciones se pueden controlar fácilmente (ajuste del pH);
- se puede aplicar agitación intensa y los efectos de transferencia de masa sobre la cinética de reacción excluidos o minimizados con el fin de determinar las reactividades intrínsecas de las partículas;
- las constantes de velocidad de reacción pueden derivarse fácilmente;
- los experimentos por lotes con sedimentos requieren agitación que puede causar perturbaciones debido a efectos mecánicos de estrés/molienda;

Experimentos en columnas:

- más elaborado y que consume mucho tiempo;|
- escenario más realista de reactividad o adsorción en condiciones de flujo continuo;
- la evaluación cuantitativa con respecto a los parámetros de reactividad, es más compleja y / o los parámetros calculados son específicos para las condiciones aplicadas (caudal, carga de partículas sobre el sedimento);

Los ensayos en columna tienen una gran importancia a la hora del planteamiento de una remediación con NPs. La sinergia entre ensayos de columnas y las nuevas herramientas que permiten modelizar estos ensayos, aumentan la precisión de la remediación y así reducen los costes de operación, volviendo la remediación de acuíferos contaminado con NPs una metodología siempre más viable.

4. Modelos para el estudio de la movilidad de nanopartículas en ambiente subterráneo

En este apartado se describen las leyes que gobiernan los fenómenos de transporte de las NPs en medio poroso. Estas leyes, descritas y de una cierta manera simplificadas con la ayuda de modelos matemáticos, son utilizadas para prever el comportamiento de las NPs en un dado sitio a remediar. Los mecanismos que controlan el transporte de las NPs son los mismos independientemente de la escala (1D, radial o 3D) y como consecuencia pueden determinarse en escalas más pequeñas (es decir, columnas) y luego aplicados a escalas más grandes (radiales o 3D). Los parámetros calibrados mediante el uso del modelo 1D para pruebas de columna de laboratorio son directamente transferibles al modelo 3D. (NANOREM 6, 2017). El transporte de

coloides se rige por fenómenos de advección-dispersión y por interacciones del tipo partícula-partícula, partículas-medio poroso y físico-químicas (Kretzschmar et. al., 1999). En algunos casos, otras interacciones pueden desempeñar un papel importante, por ejemplo, interacciones ácido-base, repulsiones estéricas (en presencia de polímeros de cadena larga adsorbidos en la superficie de las partículas) e interacciones magnéticas (como en el caso de las suspensiones de NPs de hierro utilizadas para la remediación de aguas subterráneas) (Tiraferrri, A. and R. Sethi, 2009). El transporte de partículas coloidales en sistemas porosos saturados se suele modelar usando una ecuación de advección-dispersión modificada. Describe las interacciones de doble fase, sin equilibrio entre las partículas en la fase líquida (agua) y sólida (granos). La deposición de coloides sobre la superficie del grano se denomina generalmente “unión”, la liberación de coloide “separación”. La teoría de filtración clásica La CFT (también llamada teoría de filtración de lecho limpio) considera la cinética de unión de primer orden, mientras que el desprendimiento se supone que sea insignificante (Logan et. al., 1995). Sin embargo, se demostró que esta teoría no era apropiada en muchos casos: a menudo se observan conductas de unión cinética no lineal, es decir, efectos de bloqueo o “ripening”, y no se pueden describir usando CFT (Privman et.al., 1991). Además, se demostró que uno de los factores más relevantes que afectan a la movilidad de las partículas es el tipo de solución química (Roy and Dzombak, 1996). En este sentido, las teorías avanzadas en el modelado de la liberación coloidal han sido propuestas por (Grolimund et. al., 1996). Se han propuesto varias formas del modelo 1D, teniendo en cuenta los diversos fenómenos descritos anteriormente. Sin embargo, todos estos modelos pueden describirse mediante una forma general de la ecuación de advección-dispersión modificada, que incluye un término de intercambio general para la transferencia de fase líquido-sólido:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial s}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - nD \frac{\partial^2 c}{\partial^2 x} = 0 \quad [1]$$

$$\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = f(c) \quad [2]$$

Donde:

C = concentración de NPs en la fase líquida [L^{-3}]

s = concentración de NPs en la matriz sólida [M^{-1}]

n = porosidad del medio poroso

ρ_b = densidad del medio poroso [$M L^{-3}$]

$v = K \Delta h$ = velocidad de Darcy [$L T^{-1}$]

K = conductividad hidráulica [$L T^{-1}$]

Δh = gradiente hidráulico

D = coeficiente de dispersividad de la masa de NPs [$L^2 T^{-1}$]

El término genérico de intercambio de no equilibrio $f(c)$ describe la transferencia de masa entre la fase sólida y la fase líquida y puede diseñarse de varias formas, de acuerdo con los mecanismos que tienen que ser modelados. En particular, si se hipotetiza un término de intercambio lineal, $f(c)$ se convierte en:

$$f(c) = nk_{att} f_{att} c - \rho_b k_{det} s \quad [3]$$

donde:

k_a, k_d = coeficientes de ratio de unión y liberación de NPs

f_{att} = función dependiente de los fenómenos

Los parametros n , K y α por un específico medio poroso tienen que ser determinados tras ensayos de laboratorio específicos. Los coeficientes k_{att} y k_{det} necesitan ser calibrados tras ensayos específicos con las NP utilizadas en la remediación o estimados conociendo la velocidad de flujo y las propiedades fisicoquímicas de las NPs, medio poroso y lodo (slurry) utilizado en la remediación.

Las primeras dos derivadas de la ecuación [1] describen la componente de transitoriedad, la tercera derivada describe la advección y la restante parte del primer miembro representa la componente de dispersión. Se ha demostrado que la cinética de interacción, que da como resultado la deposición y la liberación de las NPs de la matriz sólida, está fuertemente influenciada por ambos factores operativos, p.e. el caudal de inyección y condiciones naturales, p.e. fuerza iónica entre poro-agua. Estos parámetros pueden variar sustancialmente dependiendo del campo de aplicación y las formaciones subterráneas involucradas (por ejemplo, nZVI inyectado en acuíferos contaminados, NPs liberados con un lixiviado de un vertedero, NPs inyectados en un reservoir para la recuperación mejorada de petróleo, etc.).

En la literatura científica más reciente, el objetivo ha sido aumentar la comprensión del comportamiento de las NPs a través de modelos matemáticos a escala de poros, con el objetivo de definir relaciones para k_{att} y k_{det} que pueden ser validadas utilizando datos experimentales o de campo en la macroescala (p.e. en NanoRem WP7). Cuando se producen fenómenos de bloqueo, es decir, cuando la concentración de coloides en la fase sólida es limitada a un valor fijo s_{max} , la segunda parte de la ecuación [2], $f(c)$, se expresa como:

$$f(c) = nk_a \left(1 - \frac{s}{s_{\max}}\right) c - \rho_b k_d s \quad [4]$$

Si los granos del colector, es decir la matriz porosa, son homogéneos, sólo se incluye un tipo de sitio de interacción en el modelo. Por el contrario, si la matriz sólida se supone heterogénea para la afinidad con partículas coloidales, dos o más tipos de sitios de interacción pueden ser modelados, dando lugar a:

$$f(c) = \frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{\partial s_2}{\partial t} \dots \quad [5]$$

Finalmente, si se va a incluir en el modelo la influencia de los parámetros hidroquímicos, es decir, la fuerza iónica (I), se deben acoplar las ecuaciones diferenciales parciales para el transporte de coloides con la ecuación de advección-dispersión para un trazador conservador que permita simular transitorios de concentración de sal. Los coeficientes de unión/liberación k_a y k_d pueden entonces ser relacionados a la concentración del trazador.

El código MNM1D aquí descrito resuelve el problema de transporte coloide en condiciones de fuerza iónica transitoria, considerando dos sitios de interacción (sitio S1, con bloqueo y sitio S2, con un modelo lineal). En consecuencia, la ecuación 1 se convierte en:

$$\begin{aligned} n \frac{\partial c}{\partial t} &= nD \frac{\partial^2 c_t}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_t}{\partial x} \quad \text{trazador} \\ n \frac{\partial c}{\partial t} + \rho b \frac{\partial s_1}{\partial t} + \rho b \frac{\partial s_2}{\partial t} &= nD \frac{\partial^2 c_t}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_t}{\partial x} \quad [5] \\ \rho b \frac{\partial s_1}{\partial t} &= n \left(1 - \frac{s}{s_{\max 1}(c_t)}\right) k_{a1} c - \rho_b k_d s_1 \quad \text{langmuir} \\ \rho b \frac{\partial s_2}{\partial t} &= nk_{a2} c - \rho_b k_{d2} s_2 \quad \text{lineal} \end{aligned}$$

donde:

c_t = concentración de partículas en fase sólida [M L⁻³]

s_1 = concentración de partículas en la fase solida [L⁻³] para sitios con fenómenos de bloqueo de tipo 1 (unión reversible con bloqueo)

$s_{\max,1}(ct)$ = Concentración máxima de partículas para sitios de tipo 1, depende de la concentración de sales

$k_{a1}(ct)$ y $k_{d1}(ct)$ = coeficientes para el sitio tipo 1

s_2 = concentración de partículas en fase sólida [L^{-3}] para sitios lineales de tipo 2

$k_{a2}(ct)$ y $k_{d2}(ct)$ = los coeficientes correspondientes

(T. Tosco y R. Sethi, 2009)

4.1 Modelos de equilibrio

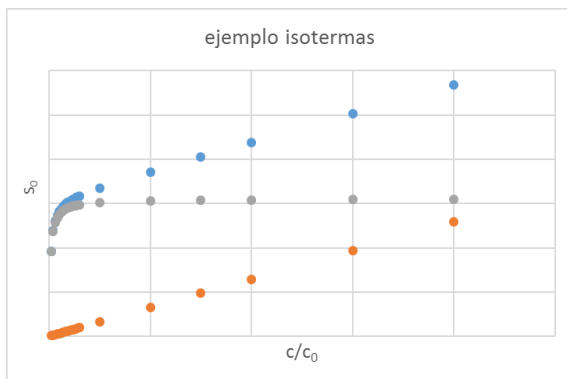


Fig.4.1: Ejemplo isotermas: Langmuir(gris), lineal (naranja), mixta (azul). Fuente: Wikipedia.

El modelo MNM1D puede simular dos tipos de sitio:

1. Sitio con modelo de equilibrio lineal
2. Sitio con modelo de equilibrio tipo “Langmuir”

En el primer caso lineal K_{eq} es equivalente a:

$$K_{eq} = \frac{S_{eq}}{c_{eq}} = \frac{k_a n}{k_d \rho_b} \quad [6]$$

Esta ecuación es una isoterma lineal. Esta expresión se obtiene de igualar a cero la expresión [3] y substituir los valores de C i S por los de equilibrio (S_{eq} y C_{eq}). Siempre quedándonos en la hipótesis de condiciones de equilibrio, utilizando la expresión de K_{eq} se puede llegar a definir el factor de retardo R (M. Th. Van Genuchten et. al., 2012):

$$R = 1 + \frac{K_{eq} \rho_b}{n} = 1 + \frac{k_a}{k_d} \quad [7]$$

En el caso del equilibrio tipo Langmuir, la K_{eq} es:

$$K_{eq} = \frac{1}{S_0} = \frac{1}{S_{\max}} + \frac{k_d \rho_b}{k_a n c_{eq}} \quad [8]$$

Esta ecuación es una isoterma lineal. Esta expresión se obtiene de igualar a cero la expresión [4]. Es importante destacar que, en este último caso, si el valor de S_{\max} es un valor muy alto (p.e. tendiente al infinito), se obtendría una isoterma lineal. De hecho, el primer tramo de una situación tipo Langmuir,

siempre es lineal. En este caso [7] se transforma en [6]. Por el contrario, si C_{eq} es muy alta se llega al valor de saturación S_{max}

5. Materiales y metodología: implementación del modelo MNM1D

En este apartado se implementará el modelo MNM1D con el fin de comentar los resultados obtenidos y diferenciar los varios tipos de casos que se pueden modelizar. En este elaborado no se consideran casos que presenten fuerza iónica transitoria. Se efectúan ocho simulaciones con el modelo MNM1D:

- Simulaciones 1 – 4: se simulan dos casos, columna homogénea (solo un sitio) con comportamiento lineal (sin fenómenos de bloqueo). En la simulación 3 se simula un caso que represente filtración (CFT) y en la numero 4 un test de trazador.
- Simulaciones 5 y 6: se simulan dos casos, columna homogénea y que también presenten fenómenos de bloqueo (Langmuir)
- Simulaciones 7 y 8: se simulan dos casos con medio poroso heterogéneo (dos sitios de interacción) y con fenómenos de bloqueo de las NPs.

Es importante destacar el hecho que para normalizar las 8 simulaciones se utilizaron los mismos parámetros dimensionales de la columna y características del medio poroso (Tabla 2), que contiene una concentración inicial de NPs igual a cero. La concentración inicial c_0 de NPs en el caudal, utilizada en todas las simulaciones, es de 1g/l. En cuanto al valor de dispersion hidrodinamica utilizado, se justifica la elección de del valor de Tabla 2, por el hecho que en este trabajo se quiere evaluar la influencia de varios parametros en el comportamiento del modelo y no solamente de la dispersión. Utilizando valores mas grandes de dispersión (p.e. 10^{-5} o 10^{-6} m²/s) las curvas de breakthrough se deforman demasiado, ocultando los cambios provocados por otros paramentros como los coeficientes de unión, liberación y S_{max} .

En el Anexo II se hace un análisis de sensibilidad a la dispersión, enseñando como se deforman los perfiles de breakthrough al aumentar o disminuir este parámetro respecto al utilizado de 10^{-7} m²/s.

Tabla 2: Paramentros utilizados para las ocho simulaciones con el modelo matematico MNM1D. Fuente: MNM1D Main File.

MODEL:		
Discretization of space and time		
number of cells	400	(-)
time step:	2	(s)
Spatial weigthing factor:	0,5	(-)
Convergence criteria for inner iterations:		
Tollerance:	1,00E-02	(-)
Maximum n. iterations:	100	(-)
Type of model:		
Choose the desired type of model with a "1" near your choice:		
Constant ionic strength	1	
Transient ionic strength	0	
PHYSICAL SYSTEM:		
Geometry of the column:		
Column length:	0,1	(m)
Column inner radius:	2,00E-02	(m)
Properties of the porous medium:		
Discharge	1,00E-07	(m ³ /s)
Bulk density	1,50E+06	(g/m ³)
Hydrodynamic dispersion:	1,00E-07	(m ² /s)
Effective porosity:	4,00E-01	(-)

También la discretización y la duración de las inyecciones de NPs en columna fue normalizado para las ocho simulaciones y elegida por el autor de este trabajo:

Tabla 3: duración y discretización de las inyecciones de NPs en columna. Fuente: MNM1D Main File.

	Duration	Input colloid conc. (c/c0)
Stress period	(s)	(-)
1st	100	1
2nd	100	1
3rd	100	1
4th	350	1
5th	350	1
6th	500	1
7th	500	1
8th	1000	1
9th	1300	1
10th	5000	0

Solo el décimo periodo varía entre las simulaciones, aunque no influya sobre los resultados porque en este periodo no hay inyección de NPs.

Tabla 4: valores utilizados para las simulaciones con el modelo matematico MNM1D. Los valores se encontraron en el artículo (T. Tosco y R. Sethi, 2009) y (C. Bianco et.al., 2016).

	ka1	kd1	Smax	pb*(S _{max} /c ₀)	ka2	kd2
test1 (lineal)	-	-	-	-	4,00E-03	8,00E-03
test2 (lineal)	-	-	-	-	8,00E-03	4,00E-03
test3 (CFT)	-	-	-	-	4,00E-03	1,00E-15
test4 (trazador)	-	-	-	-	1,00E-15	4,00E-03
test5 (Langmuir)	1,64E-04	8,60E-04	2,17E-06	3,26E-03	-	-
test6 (Langmuir)	1,33E-03	2,49E-05	4,98E-06	7,47E-03	-	-
test7 (2 sitios)	2,29E-03	2,44E-05	1,55E-07	2,40E-04	1,83E-04	7,53E-04
test8 (2 sitios)	8,34E-03	1,98E-07	6,23E-07	9,35E-04	2,58E-03	8,50E-05

En Tabla 3 hay los datos de entrada que se utilizan en las ocho simulaciones. Estos datos fueron encontrados en artículos científicos ya publicados, así para poder tener una base de datos más sólida y manera de comparar los resultados obtenidos con algún trabajo ya realizado. Para todas las simulaciones fue utilizada la misma masa de NPs:

$$1000 \frac{\text{g NPs}}{\text{m}^3 \text{ agua}} * 10^{-7} \frac{\text{m}^3 \text{ agua}}{\text{s}} * 4300 \text{ s } (t \text{ inyeccion de NPs}) = 0,43 \text{ g NPs} \quad [9]$$

Otro calculo interesante es poder saber el número de PV (“Pore Volume”) que fueron necesarios para llegar a una concentración de NPs muy próxima a cero en el caudal de salida de la columna. Un PV equivale a:

$$1PV = \pi r^2 * n = 50,26 * 10^{-6} \text{ m}^3 \quad [10]$$

Como se ha comentado anteriormente, el último periodo de inyección, donde no hubo inyección de NPs, no siempre es el mismo: en la primera simulación es 4000 segundos mientras que en las otras es 5000 segundos. En todos los casos se llega a valores de concentración de NPs muy próximos a cero: 10^{-8} , 10^{-11} , 10^{-21} para las simulaciones 1,3 y 4, mientras en la 2 solo se llega a 10^{-4} , señal que la columna hubiera necesitado más efluente sin NPs para descargar completamente. El cálculo de los PV contenientes NPs para cada ensayo es:

$$\frac{Q * t}{1PV} = \frac{10^{-7} * 4300}{50,26 * 10^{-6}} = 8,55 PV \quad [11]$$

$$PV \text{ totales test } 1 = \frac{10^{-7} * 8300}{50,26 * 10^{-6}} = 16,5 PV \quad [12]$$

$$PV \text{ totales test } 2,3 \text{ y } 4 = \frac{10^{-7} * 9300}{50,26 * 10^{-6}} = 18,5 PV \quad [13]$$

Se inyectaron 16,5 PV sin NPs en el primer caso y 18,5 PV en los demás, y estas cantidades se pueden considerar suficientes para eliminar la presencia de NPs en la columna. Conociendo el caudal de entrada y el volumen de 1PV, se puede fácilmente calcular el tiempo necesario para llegar a un “flush” de la columna:

$$t = \frac{PV}{Q} = \frac{50,26 * 10^{-6}}{10^{-7}} = 502,6 s$$

Este valor, como se podrá observar más adelante en este mismo trabajo, coincide con la subida de concentración del pulso durante las simulaciones.

5.1 Condiciones de contorno

En todos los casos se parte de unas condiciones iniciales con la columna sin NPs, osea $c = 0$ para $t = 0$ y cualquier x . La fuerza ionica I se considera constante a lo largo de las simulaciones (k_a y k_d constantes).

5.2 Tipología de los resultados

El modelo matemático MNM1D proporciona dos tipos de resultados:

- “Breakthrough curve”: es un gráfico que simula la medida directa de la concentración de NPs en solución en un dato punto de la columna en función del tiempo. En nuestras simulaciones se elige medir dicha concentración a la salida de la columna ($x = 0,1$ m).
- “Profiles of colloid concentration in solid phase”: este tipo de grafico simula un escaneo de la columna a lo largo toda su longitud, con el fin de medir la concentración de NPs presentes al final de cada periodo de inyección. El modelo puede efectuar este escaneo en 3 posiciones diferentes, respecto la sección de la columna: central, “upwind” y “downwind”. Modificando la discretización temporal de las inyecciones (el modelo permite 10 diferentes periodos de inyección, pero el grafico solo visualiza los primeros 8), el modelo puede proporcionar perfiles que nos ayuden más o menos, según la idoneidad de la discretización temporal elegida, en entender el fenómeno que queremos simular. En el caso de este trabajo, se elige discretizar mucho más la primera parte del periodo total de inyección, tras haber observado que ese es el momento en que ocurren cosas interesantes dignas de ser observadas y comentadas.

6. Resultados y comentarios

6.1 Resultados simulaciones 1 – 4

6.1.1 Simulaciones concentraciones a la salida de columna

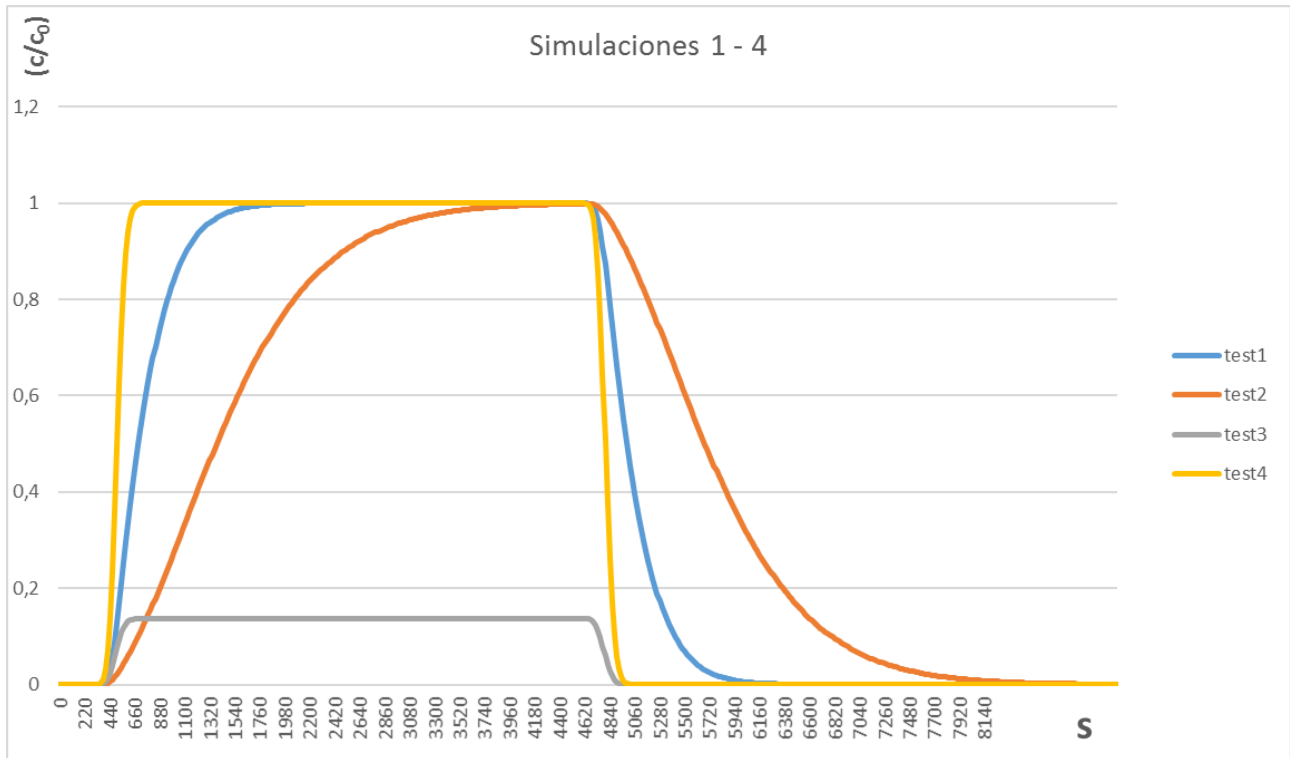


Fig. 6.1: Curvas de “Breakthrough” de las simulaciones 1 – 4. Fuente: datos del modelo MNM1D, elaboración propia del gráfico.

En Fig.1 se representan los perfiles de concentración de NPs a la salida de la columna ($x = 0,1$ m) para las 4 simulaciones. El perfil amarillo representa el trazador y el gris la simulación CFT. Es interesante observar el retardo presente en la salida de las NPs en la segunda simulación respecto la primera. En el primer caso el coeficiente de unión es más bajo y el de liberación más alto, así que se simula una condición de atravesamiento del medio poroso menos difícil para las NPs respecto al segundo caso. Suponiendo ahora haber llegado a las condiciones de equilibrio en todas las simulaciones, se comparan los factores de retardo de las simulaciones 1 y 3 con las simulaciones del artículo de Tiziana Tosco y Rajandrea Sethi del Politecnico di Torino ([T. Tosco y R. Sethi, 2009](#)), artículo en el cual los autores validaron el modelo MNM1D con otros modelos ya afirmados. Para la validación, se utilizó un modelo de equilibrio, en el cual se utilizaron valores de retardo de 1,5 y 3, respectivamente para el test 1 y 2 ([M. Th. Van Genuchten et. al., 2012](#)).

Los coeficientes de retardo se calcularon según la relación:

$$R = \frac{t_{50\%}}{t_0} \quad [14]$$

Donde:

$t_{50\%}$ = tiempo en que el perfil de breakthrough llega al 50% de la concentración inicial ($c = 0,5c_0$).

$t_0 = t_{50\%, \text{ test 4}}$ = tiempo en que el perfil de breakthrough del trazador llega al 50% de la concentración inicial (test 4).

Tabla 5: comparativa entre coeficiente de retardo resultante de las simulaciones y el retardo utilizado en la referencia.

Fuente: elaboración propia

	$t_{50\%}$ (s)	R	R (mod. eq.)
test 1	691,45	1,38	1,5
test 2	1380	2,76	3
test 4	500	1	(-)

La diferencia entre los coeficientes calculados y los utilizados en la validación es relativamente pequeña (8% en defecto) y así que los resultados obtenidos se pueden considerar aceptables para una validación superficial de las dos simulaciones. Observando el t_0 utilizado, se puede encontrar una correlación muy cercana con este valor y el tiempo necesario para 1 flush de la columna, con una diferencia de tan solo 2,6 segundos. Esa relación indica que con un flush se llega a 0,5 g/l en columna en el caso del trazador.

En el caso del test 3 (CFT) se calcula el porcentaje de NPs filtradas por el medio poroso, utilizando los datos con los cuales el modelo dibuja el perfil de breakthrough y la aproximación del trapecio:

$$\text{NPs salida} = \sum \Delta t \frac{c_n + c_{(n+1)}}{2} = 0,0587 \text{ g} \quad [15]$$

considerando que la cantidad total de NPs utilizadas fueron 0,43 g, el porcentaje de NPs que se quedaron retenidas en el medio poroso es 86%.

6.1.2 Simulaciones perfil de concentraciones a lo largo de la columna

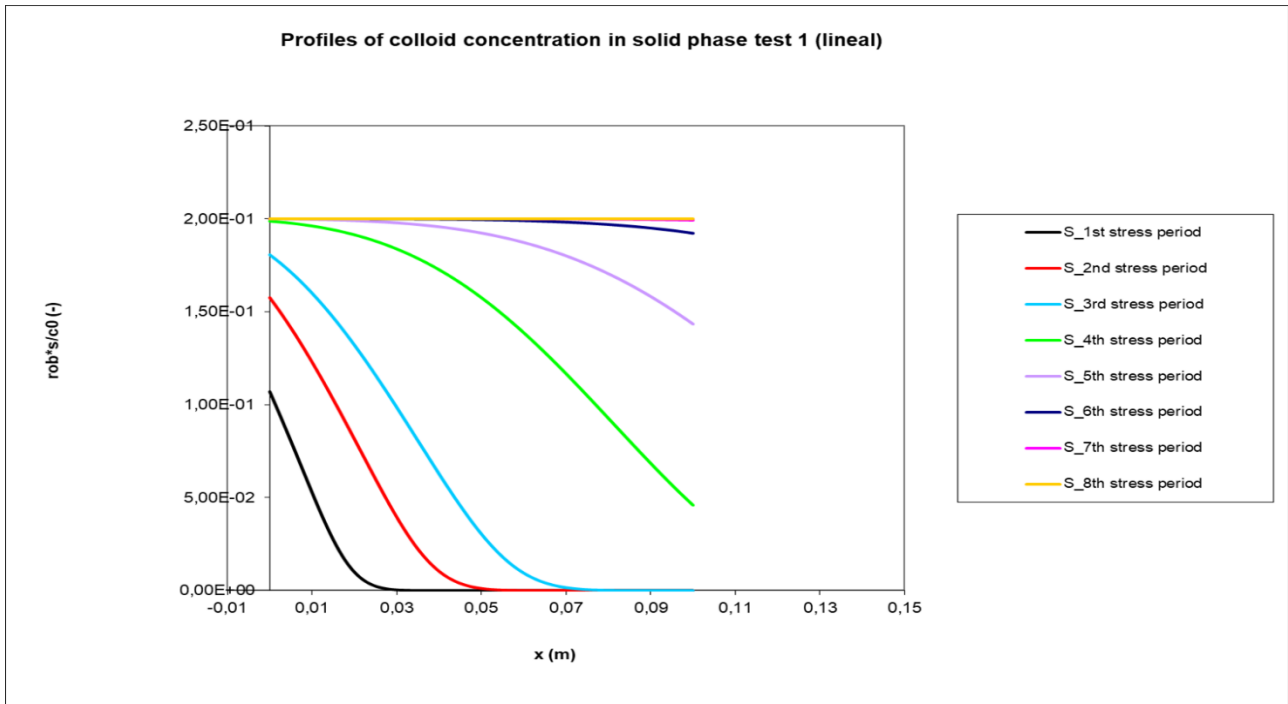


Fig. 6.2: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna test1. Fuente: MNM1D Main File.

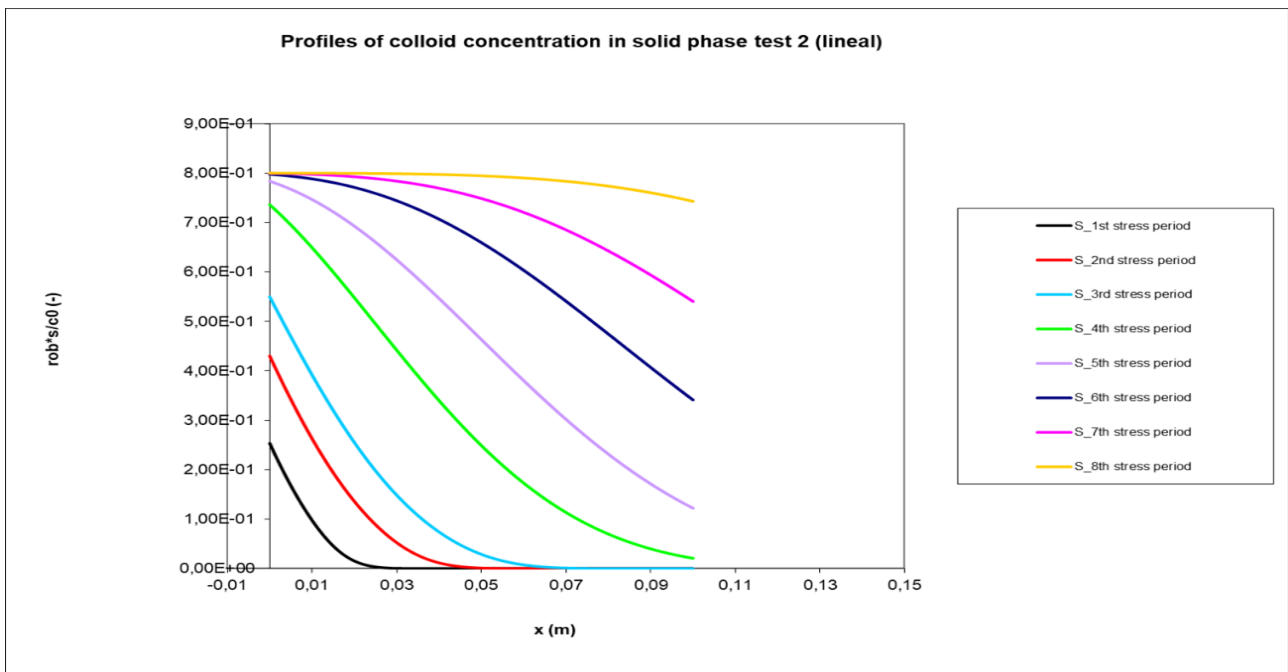


Fig. 6.3: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna test2. Fuente: MNM1D Main File.

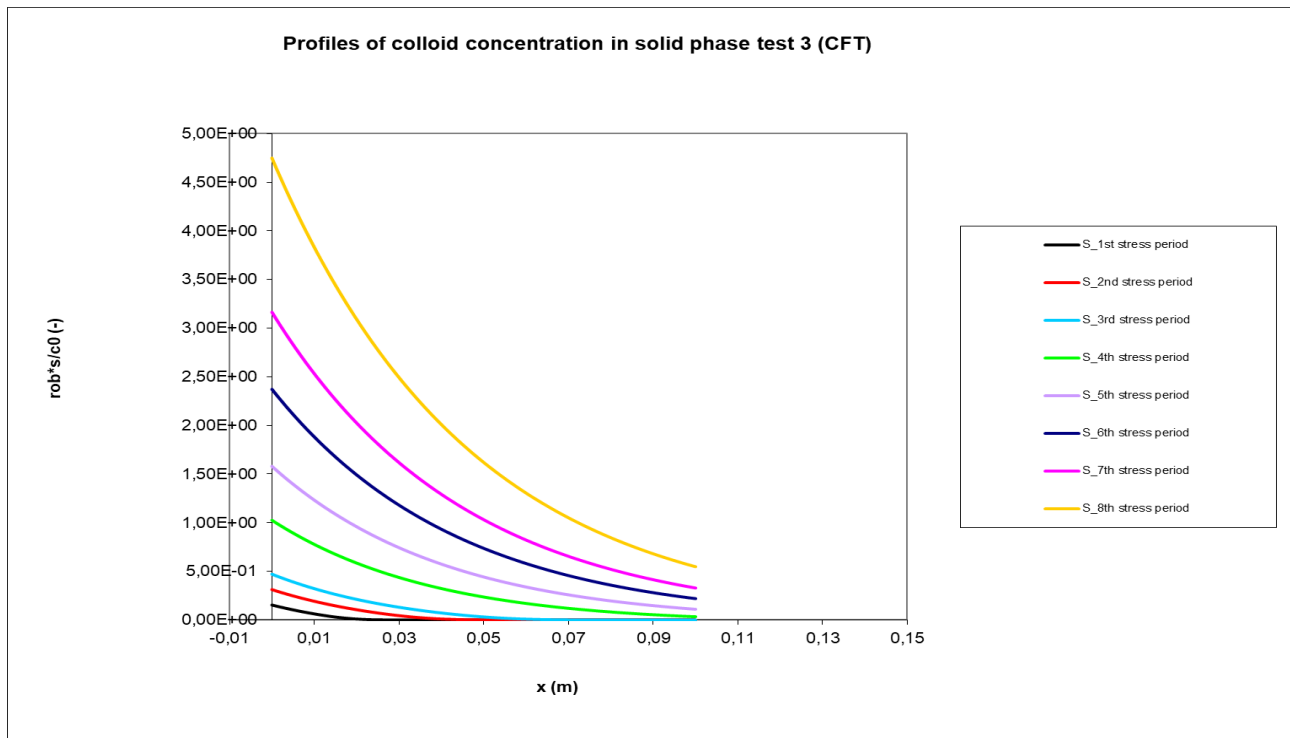


Fig. 6.4: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna para el test 3. Fuente: MNM1D Main File

Observando el segundo tipo de grafico que proporciona el modelo MNM1D, podemos calcular la cantidad de gramos de NPs retenidos por cada gramo de medio poroso. En el caso de la primera simulación, los perfiles de los ocho periodos de inyección quedan entre un rango que va de 0,2 a 0,02 (-) y en el segundo el rango es de 0,8 a 0,08. Utilizando la relación:

$$\rho_b \frac{s}{c_0} = y \quad [16]$$

donde el termino y representa la concentración máxima o mínima del rango de concentraciones de los gráficos 2 y 3, ósea 0,2 y 0,02 para Fig. 6.2, 0,8 y 0,08 para Fig. 6.3. Despegando el termino s , se llega a calcular un rango entre el cual hay la masa de NPs retenidas para cada gramo de arena. Para la primera simulación este rango va de $1.33 \cdot 10^{-4}$ a $1.33 \cdot 10^{-5}$ g NPs/g arena. Para el segundo caso el rango va de $5.33 \cdot 10^{-4}$ a $5.33 \cdot 10^{-5}$ g NPs/g arena. En la segunda simulación hay mayor retención de NPs por parte del medio poroso ($k_{a2} > k_{a1}$ y $k_{d2} > k_{d1}$), sin embargo, observando los dos gráficos se descubre que en el primer caso se llega al valor máximo de NPs retenidas por el medio en de forma más rápida.

Los perfiles de las inyecciones se encuentran más distribuidas en el gráfico de Fig. 6.3 respecto al gráfico de Fig. 6.2, donde ya a partir del sexto periodo de inyección de NPs los perfiles se encuentran al máximo (o casi

en el caso de octavo perfil) del rango de valores de retención. En el segundo caso tampoco el ultimo perfil de inyección llega a estabilizarse completamente a lo largo de la columna, señal de un grado de dificultad mayor para las NPs en atravesar el medio poroso.

Finalmente, en la Tabla 6 se hace una comparación entre la adsorción calculada gracias a los gráficos de los perfiles de concentración y la adsorción teórica, calculada según la relación que define K_{eq} :

Tabla 6: comparativa entre valores de adsorción medidos y los teóricos. Fuente: elaboración propia

	K_{eq}	S_0 (medida)	$K_{eq} * c_0$ (S_0 teorico)
test 1	1,33E-07	1,33E-04	1,33E-04
test 2	5,33E-07	5,33E-04	5,33E-04
test 3 (CFT)	1,07E+06	3,17E-03	1,07E+09

El valor S_0 medido se diferencia de S_0 teórico, el primero es la adsorción máxima alcanzada en nuestras simulaciones, el segundo es el valor de adsorción máximo en la hipótesis de haber llegado al equilibrio. La equivalencia entre los dos valores de S_0 para los primeros dos testes (Tabla 6) indica que, aunque no se haya realmente llegado al equilibrio en las simulaciones, la hipótesis de haberlo alcanzado es más que valida. Sin embargo, para la simulación CFT hay una diferencia muy marcada entre los dos valores (doce ordenes de magnitud). Tratándose de una filtración, los valores de K_{eq} y S_0 teórica se disparan, y S_0 acaba siendo un valor puramente indicativo de que hay filtración por parte del medio poroso.

6.2 Resultados simulaciones 5 y 6 (sitio tipo “Langmuir”)

6.2.1 Simulaciones concentraciones a la salida de columna

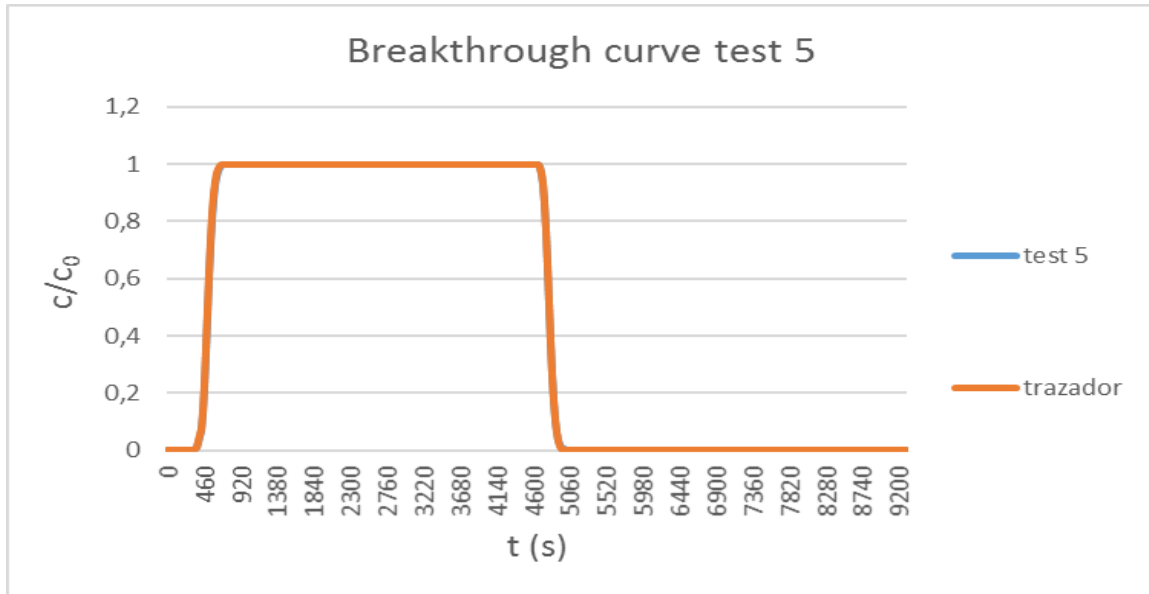
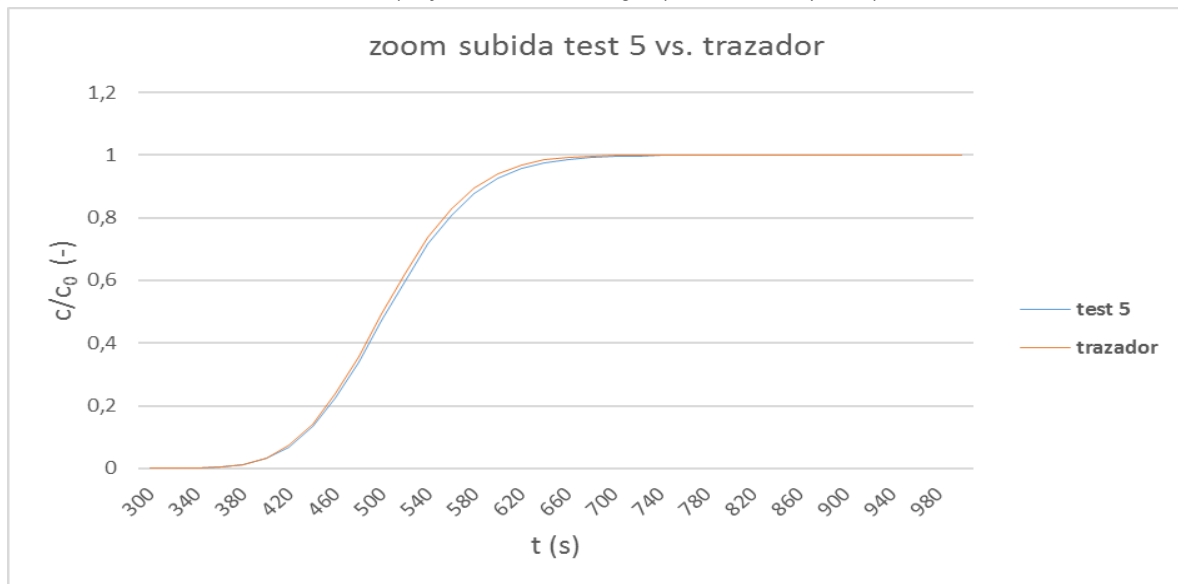


Fig. 6.5: Perfil de “breakthrough” para la simulación 5 confrontado con el trazador. Fuente: MNM1-D Main File

Fig. 6.7: detalle del tramo de subida del perfil de “breakthrough” para el test 5 y comparativa con el trazador. Fuente:



elaboración propia.

En este apartado se presentan los resultados proporcionados por el modelo MNM1-D, simulando el transporte de NPs en una columna configurada como aquello que el modelo llama “site 2”, un sitio que se puede describir con una isoterma de Langmuir. Observando el perfil de “breakthrough” representado en Fig. 6.5, es muy fácil notar la correlación muy acentuada con el perfil del trazador (test 4). El sitio de tipo Langmuir

parece tener un comportamiento casi igual al trazador en las condiciones de operación de nuestras simulaciones y con los valores de k_a , k_d y S_{\max} de la referencia (C. Bianco et. al., 2016). Esta similitud muy acentuada podría indicar que este tipo de sitio tiene muy poca retención. A confirmar este hecho es el valor del $t_{50\%}$ de esta simulación, 504,4 segundos, muy próximo a 500 segundos (t_0), con un $R \approx 1$.

6.2.2 Simulaciones perfil de concentraciones a lo largo de la columna

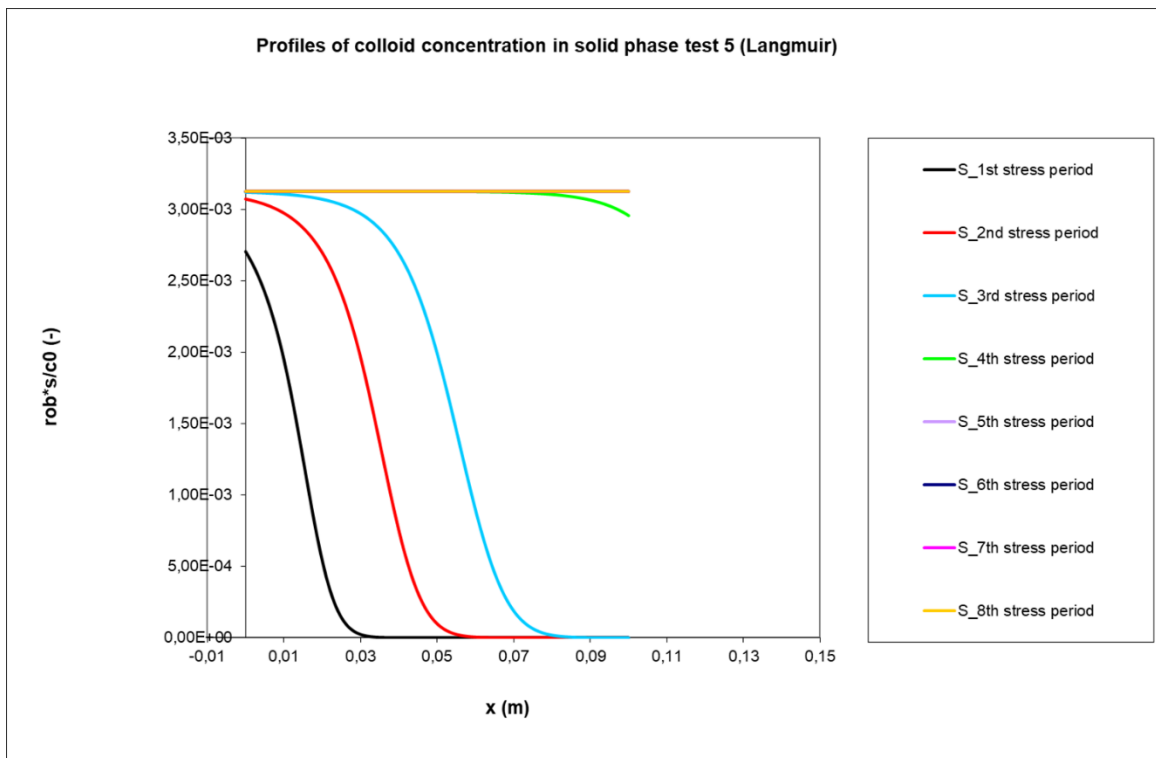


Fig. 6.6: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 5. Fuente: MNM1D Main File

Con el gráfico de Fig. 6.8, que representa la isoterma de Langmuir relativa a este caso, se pueden hacer otras consideraciones que vale la pena destacar. Diseñando la isoterma:

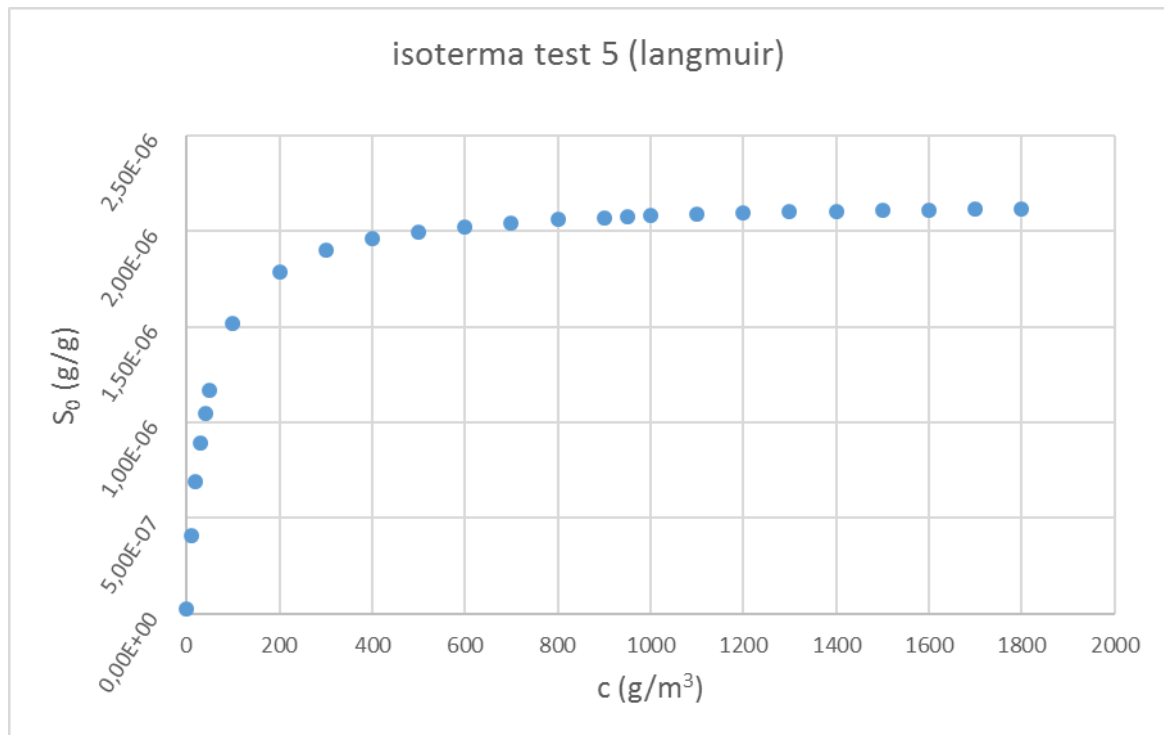


Fig. 6.8: isoterma de adsorción de Langmuir para el test 5. Fuente: elaboración propia

Tabla 7: Valores de concentración y adsorción próximos a la C0 de operación. Fuente: elaboración propia.

C (g/m³)	s (g/g)
800	2,06E-06
900	2,07E-06
950	2,08E-06
1000	2,08E-06
1100	2,09E-06
1200	2,10E-06
1300	2,10E-06

Recordando que para esta simulación la S_{\max} utilizada es $2,17E-6$ (g/g) (Tabla 4), valor que fija el equilibrio del sistema, observamos que la máxima cantidad de NPs adsorbidas con nuestras condiciones de simulación es equivalente a $2,08E-06$ (g/g). Este valor, muy próximo al valor de S_{\max} , es el máximo valor de S_0 que se podrá alcanzar, es un valor límite teórico. Ahora se calcula la S_0 medida, utilizando la adsorción máxima del perfil del gráfico de Fig. 6.6, aproximada a $3,20E-3$ (-):

$$\frac{\rho_b S_0}{C_0} = 3,20 * 10^{-3} \quad [17]$$

$$S_0 = \frac{c_0 \cdot 3,20 \cdot 10^{-3}}{\rho_b} = \frac{1000 \cdot 3,20 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^6}$$

$$= 2,13 \cdot 10^{-6} \frac{g \text{ NPs}}{g \text{ arena}}$$

El valor calculado en la Ecuación 17 indica que a lo largo de la simulación 5 se llegó al valor máximo posible de S_0 . Los cinco céntimos de diferencia son debidos a que el valor de adsorción máxima es un valor aproximado, encontrado en Fig. 6.6. Comparando el valor de adsorción calculado en la Ecuación 17 con el valor de S_{\max} de Tabla 6 para el test 5, observamos que solo hay una diferencia del 1,84%, podemos así afirmar que se llega muy cerca del equilibrio y que para esta misma razón el valor de S_0 calculado queda en la zona no lineal de la isoterma (Fig. 6.9).

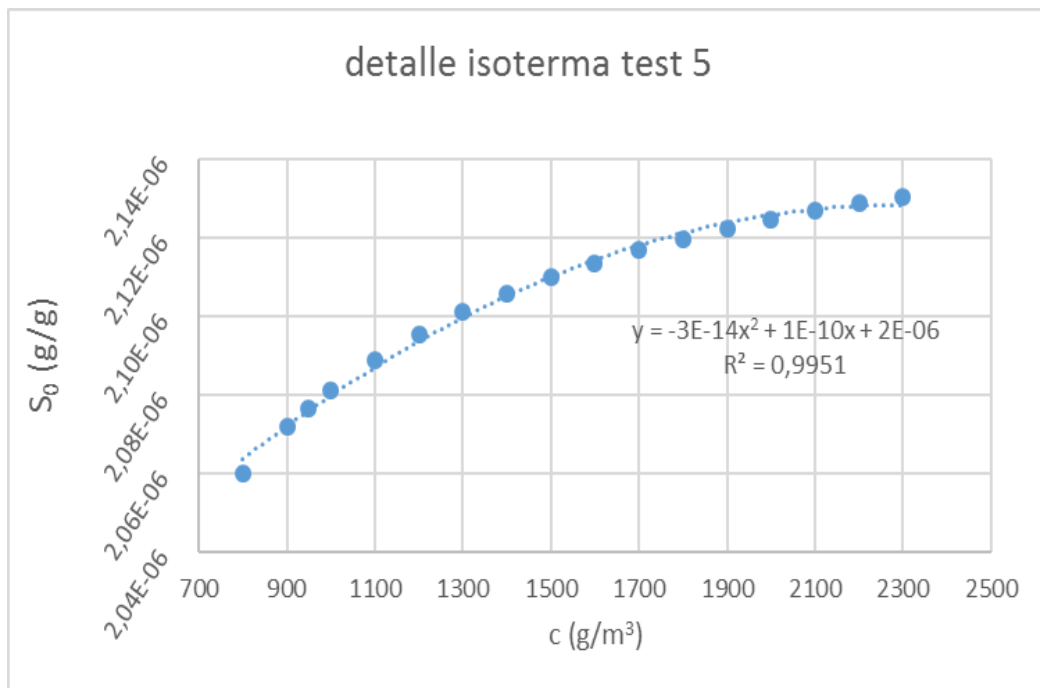


Fig. 6.9: detalle de la isoterma del test 5, tramo no lineal donde quedan la S_0 teórica y la S_0 calculada (Ecuación 17).

Fuente: elaboración propia

6.2.3 Simulaciones concentraciones a la salida de columna

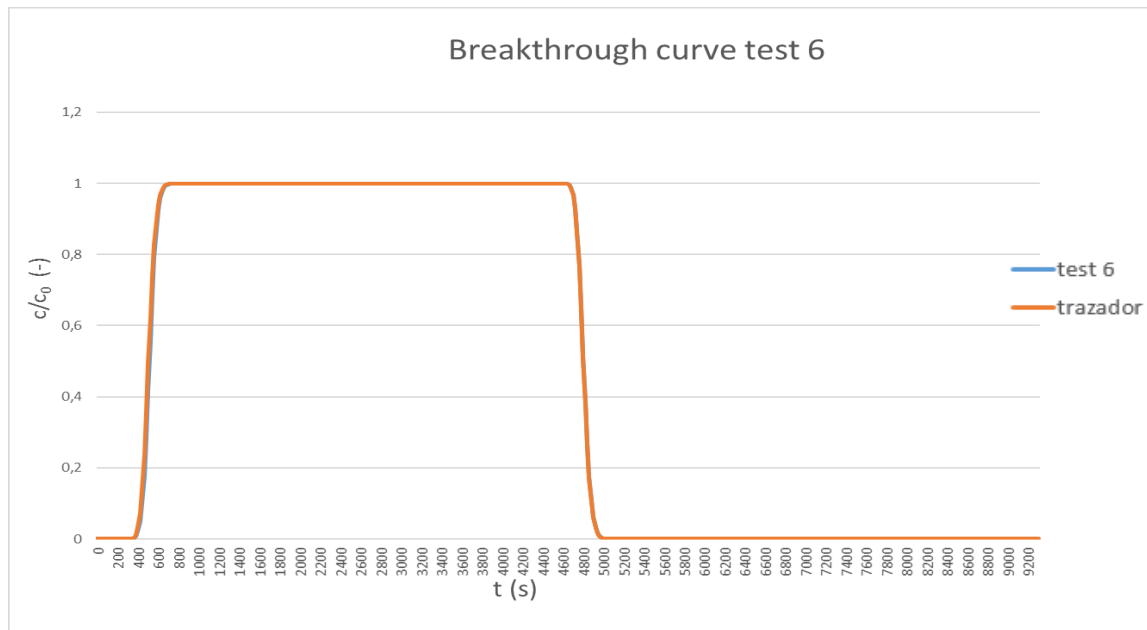


Fig. 6.10: perfil de “breakthrough” para la simulación 6 confrontado con el trazador. Fuente: MNM1-D Main File

Para el test 6 se presentan el mismo tipo de resultados del test anterior, empezando con el perfil de “breakthrough”:

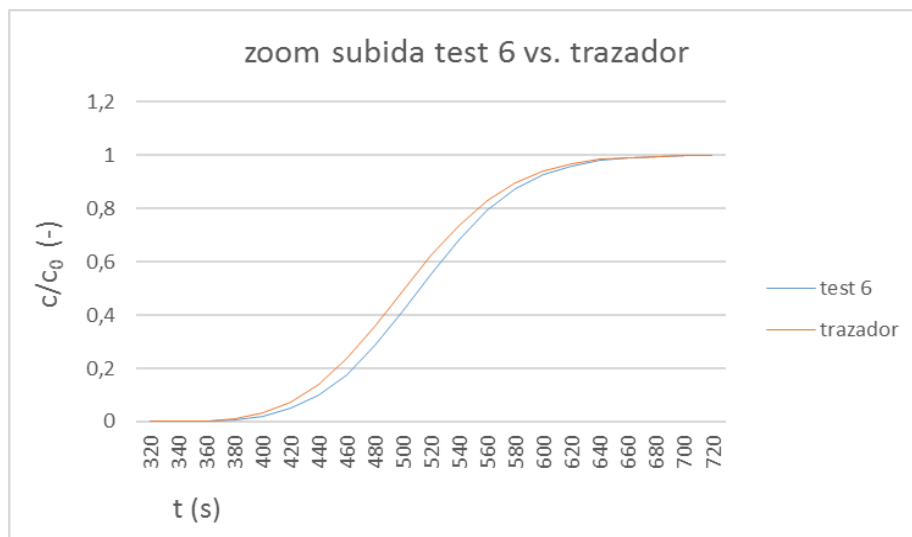


Fig. 6.11: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 6. Fuente: MNM1D Main File

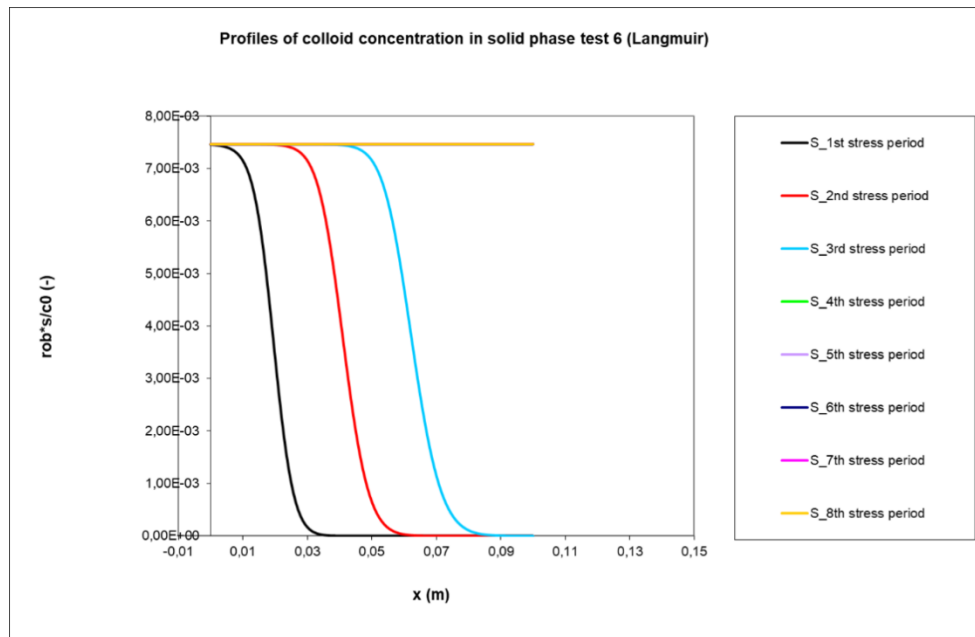


Fig. 6.12: detalle del tramo de subida del perfil de “breakthrough” para el test 6 y comparativa con el trazador. Fuente: elaboración propia.

Observando el gráfico de Fig.6.10, el perfil de “breakthrough” es muy parecido al perfil del test anterior y entonces al perfil del trazador. Una vez más puede ser debido a una retención de NPs muy baja por parte del medio poroso. Tras un análisis del gráfico de “breakthrough”, se observa que es el tramo de la subida de concentración en columna el que se diferencia más respecto al trazador, de manera parecida al test 5. El detalle de Fig. 6.12 evidencia la diferencia entre el perfil del test 6 y el trazador en el tramo de subida. Calcular el retardo R es una manera para confrontar esta diferencia con la del test anterior. El valor de $t_{50\%}$ para el test 6 es 512,09 segundos así que $R = 1,02$, un 2% más grande de $R \approx 1$ relativo al test 5, diferencia muy pequeña respecto al grado de aproximación de las simulaciones.

6.2.4 Simulaciones perfil de concentraciones a lo largo de la columna (test 6)

Con el gráfico de Fig. 6.13 se representa la isoterma de adsorción de Langmuir relativa al test 6:

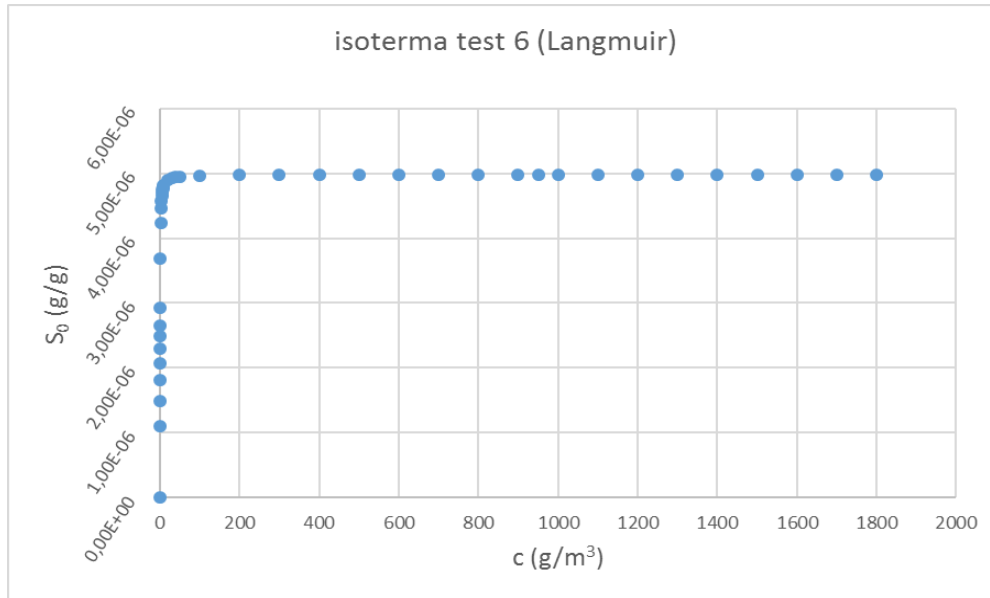


Fig. 6.13: isoterma de adsorción de Langmuir para el test 6. Fuente: elaboración propia.

Esta isoterma de adsorción se caracteriza por el primer tramo pseudo-lineal de subida, una inflexión y otro tramo pseudo-lineal hacia el equilibrio. Observando los valores de Tabla 6, en particular el valor de S_{\max} que caracteriza esta simulación ($4,98E-6$) podemos compararlo al valor máximo teórico de S_0 relativo a la concentración de NPs utilizada en los tests (1 g/l) ($4,98E-6$) y también al valor de S_0 calculado con el valor de concentración máximo de NPs en columna del gráfico en Fig. 6.11 ($7,5E-3$) que se calcula en la ecuación 18:

$$\frac{\rho_b S_0}{c_0} = 7,50 * 10^{-3} \quad [18]$$

$$\begin{aligned} S_0 &= \frac{c_0 7,50 * 10^{-3}}{\rho_b} = \frac{1000 * 7,50 * 10^{-3}}{1,5 * 10^6} \\ &= 5,00 * 10^{-6} \frac{g \text{ NPs}}{g \text{ arena}} \end{aligned}$$

En esta simulación los valores de S_0 máximo teórico y S_0 calculado en la ecuación 18 coinciden (los dos céntimos de diferencia son fruto de las aproximaciones). Se puede así afirmar que se llega muy cerca del equilibrio. Se comparan ahora las dos isothermas de los testes 5 y 6:

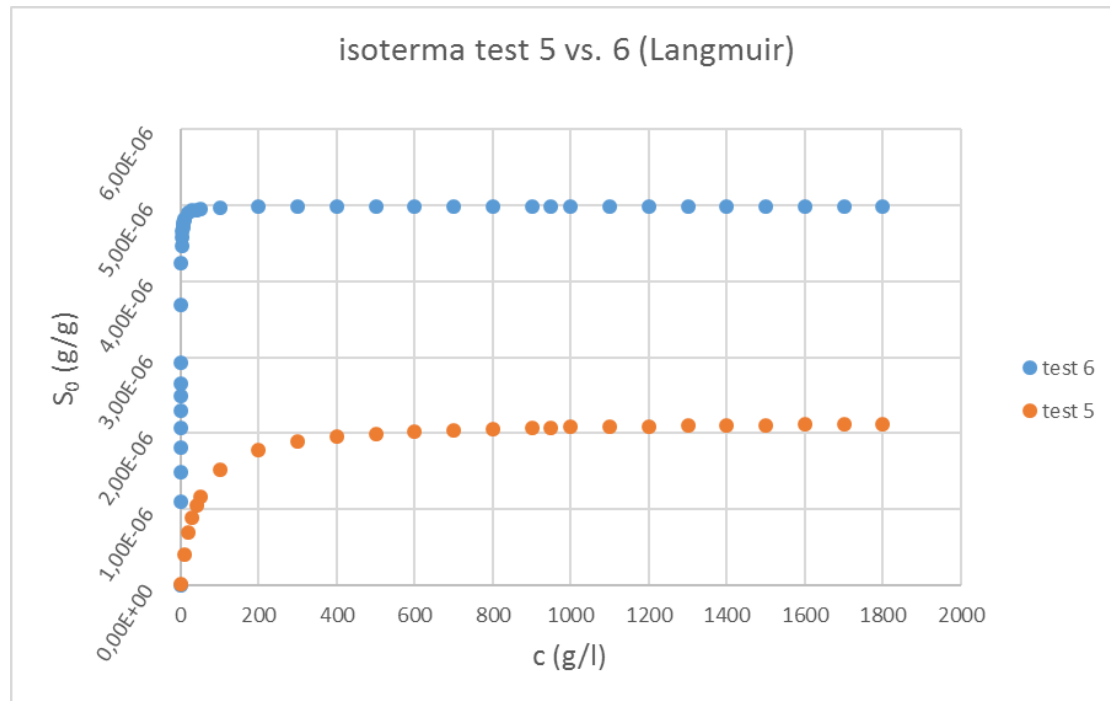


Fig. 6.14: comparación entre las isothermas de los testes 5 y 6. Fuente: elaboración propia.

El gráfico de Fig. 6.14 evidencia la diferencia principal entre las dos isothermas: la linealidad del primer tramo de las isothermas es mucho más acentuada en el test 6 respecto al 5 y la inflexión de la isoterma es más abrupta en el test 6 respecto al 5. De esta manera en el test 6 se alcanzan valores de adsorción 2,3 veces mayores respecto al test 5. Aunque haya diferencia entre las dos isothermas, en términos generales hay retención escasa, recordando que los dos perfiles de “breakthrough” relativos a las dos simulaciones son muy parecidos al trazador.

6.3 Resultados simulaciones 7 y 8

En este último apartado del Capítulo 6 se muestran los resultados de los testes 7 y 8, en los cuales se simulan condiciones de columna heterogéneas, es decir una mezcla entre los sitios tipo 1 y 2 del modelo MNM1D. En estas simulaciones entran en juego los dos tipos de modelos de equilibrio descritos en el apartado 4.1 de este trabajo, el modelo de equilibrio lineal y lo de la isoterma de adsorción de Langmuir.

6.3.1 Simulaciones concentraciones a la salida de columna (test 7)

En primer lugar, se presentan los resultados relativos al test 7, empezando con el perfil de “breakthrough” y el grafico de las concentraciones en columna:

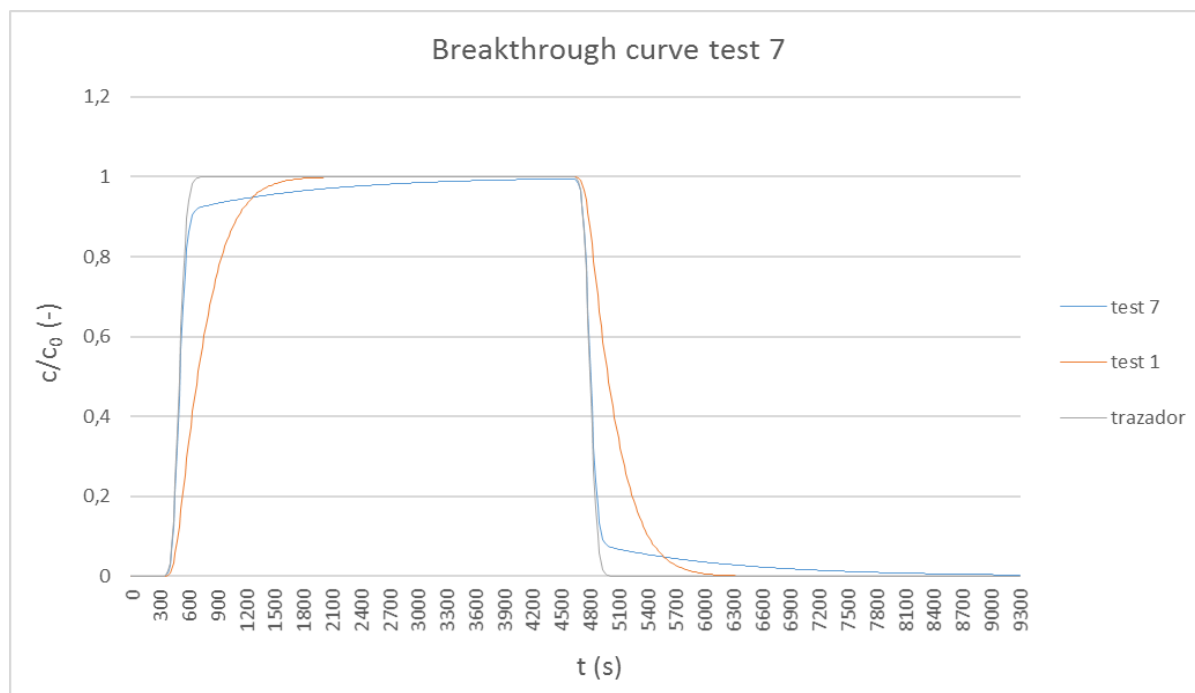


Fig. 6.15: perfil de “breakthrough” para la simulación 7 confrontado con el trazador y el perfil del test 1. Fuente: MNM1-D Main File

En el gráfico de Fig. 15 se puede observar como el perfil del test 7 quede entre los perfiles del trazador y test 1. El retardo experimental del perfil del test 7 es casi nulo ($t_{50\%} \approx t_0$) y el retardo teórico calculado con la Ecuación [7] es muy próximo al experimental, $R = 1,2$. Sin embargo, la concentración tarda más en acercarse al equilibrio y, de manera coherente, tarda más en volver a bajar hacia valores próximos a cero. Esto podría ser directamente relacionado con los valores de las constantes de unión y liberación utilizados en las simulaciones mostradas en el gráfico de Fig. 6.15: para el test 7 los coeficientes de unión tienen valores mayores respecto a los de liberación para los dos sitios, mientras en el test 1 es al revés.

Tabla 8: comparativa entre retardo teórico y retardo experimental para el test 7

	$t_{50\%}$ (s)	R	R (teórico)
test 7	500	1	1,2
test 4	500	1	(-)

6.3.2 Simulaciones perfil de concentraciones a lo largo de la columna (test 7)

Diseñando la isoterma que caracteriza esta simulación mixta podemos verificar cual entre los dos equilibrios predomina:

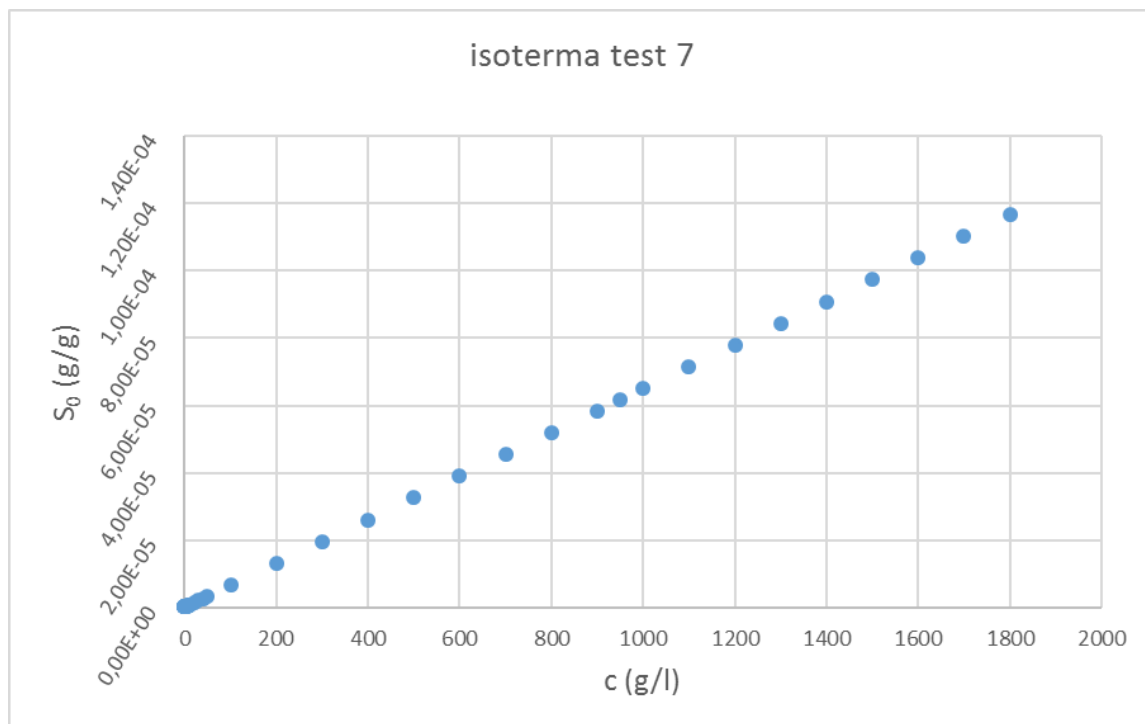


Fig. 6.16: isoterma del test 7, condiciones de columna heterogénea. Fuente: elaboración propia

Observando la isoterma del gráfico de Fig. 6.16 es evidente el predominio del equilibrio lineal. El único tramo donde predomina Langmuir es en la zona diluida, con concentraciones inferiores a 2 g/m³. Podemos entonces permitirnos de tratar los datos de esta simulación como una simulación lineal. Con el gráfico de Fig. 6.17 se puede calcular la cantidad de NPs adsorbidas por el medio poroso:

Tabla 9: comparativa entre adsorción teórica y experimental para el test 7. Fuente: elaboración propia

	K_{eq}	S_0 (medida)	$K_{eq} * c_0$ (S_0 teorico)
test 7	6,48E-08	5,87E-05	6,48E-05

Según los resultados de Tabla 9 entre la adsorción experimental y la adsorción máxima teórica de equilibrio hay una diferencia del 9,4%. Se puede afirmar que sí se llega cerca del equilibrio, pero no tanto como en las demás simulaciones lineales.

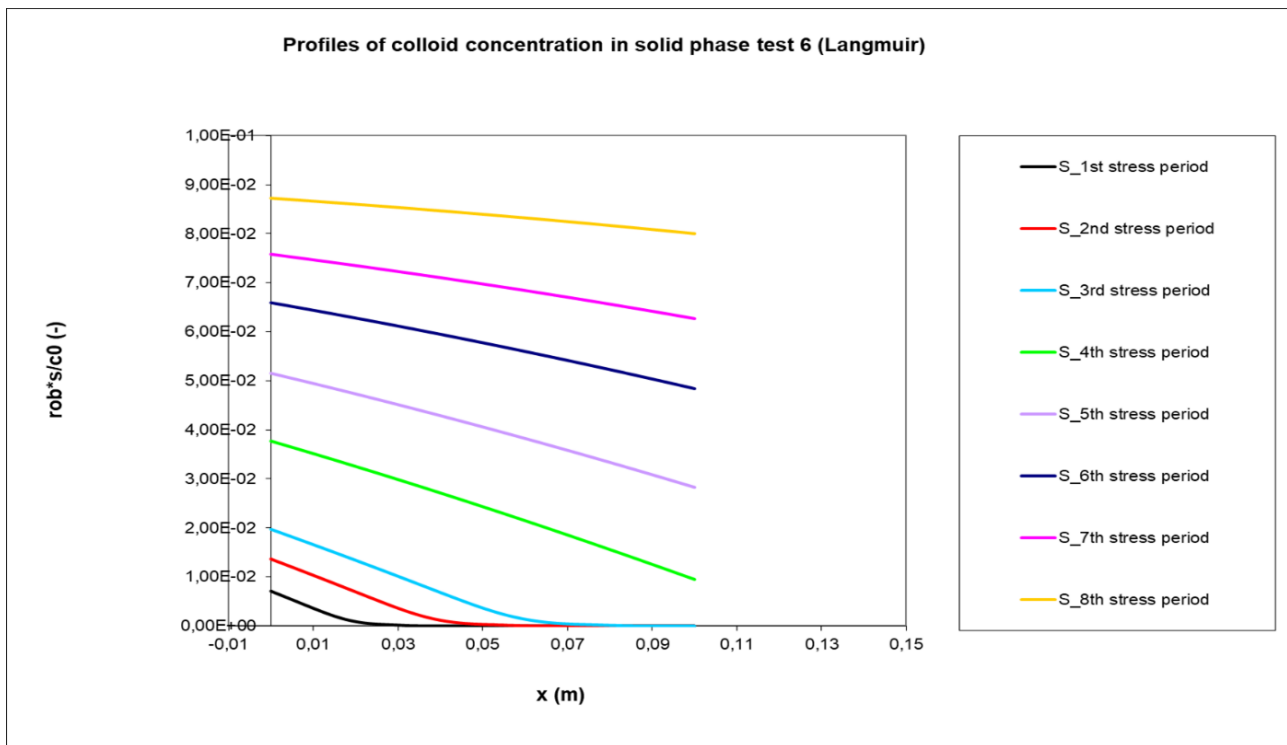


Fig. 6.17: Representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 7. Fuente: MNM1D Main File

Observando el gráfico de Fig. 6.17 se puede notar que los perfiles de los “escaneos” hechos al final de cada periodo de inyección de NPs son un híbrido entre los gráficos de las simulaciones lineales y los gráficos de las simulaciones tipo Langmuir, esto a confirmar el dualismo entre los dos modelos de equilibrio en este anteuúltimo test.

6.3.3 Simulaciones concentraciones a la salida de columna (test 8)

Se presentan ahora los resultados del test 8, empezando con el perfil de “breakthrough”:

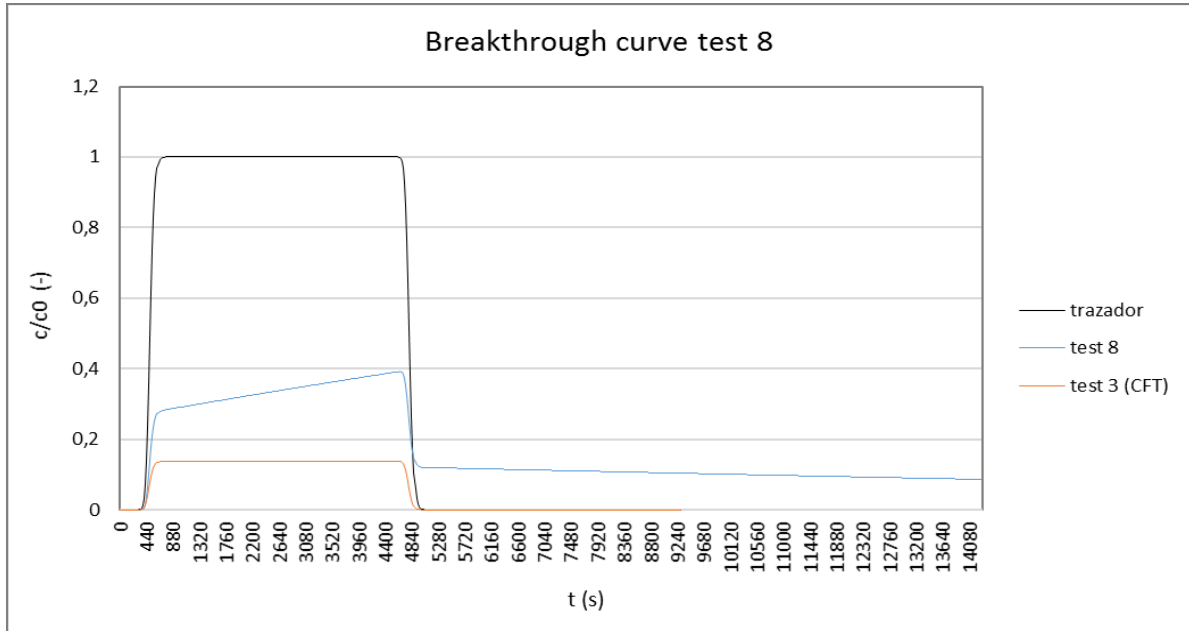


Fig. 6.18: perfil de “breakthrough” para la simulación 8 confrontado con el trazador y test 3. Fuente: elaboración propia.

Tras analizar el gráfico de Fig. 6.18 podemos hacer algunas observaciones: el perfil de concentraciones a la salida de la columna relativo al test 8 queda visiblemente más cerca al perfil del test 3 (CFT) respecto al trazador, esto puede indicar que hay mucha retención de NPs. Otra observación es que la columna no consigue descargar por completo, tampoco después de 14300 segundos de simulación (el último periodo sin NPs es 10000 segundos).

6.3.4 Simulaciones perfil de concentraciones a lo largo de la columna (test 8)

Con el ayuda del gráfico de Fig. 6.19 conseguimos entender cuál domina entre los dos modelos de equilibrios que participan al dualismo de este tipo de simulación:

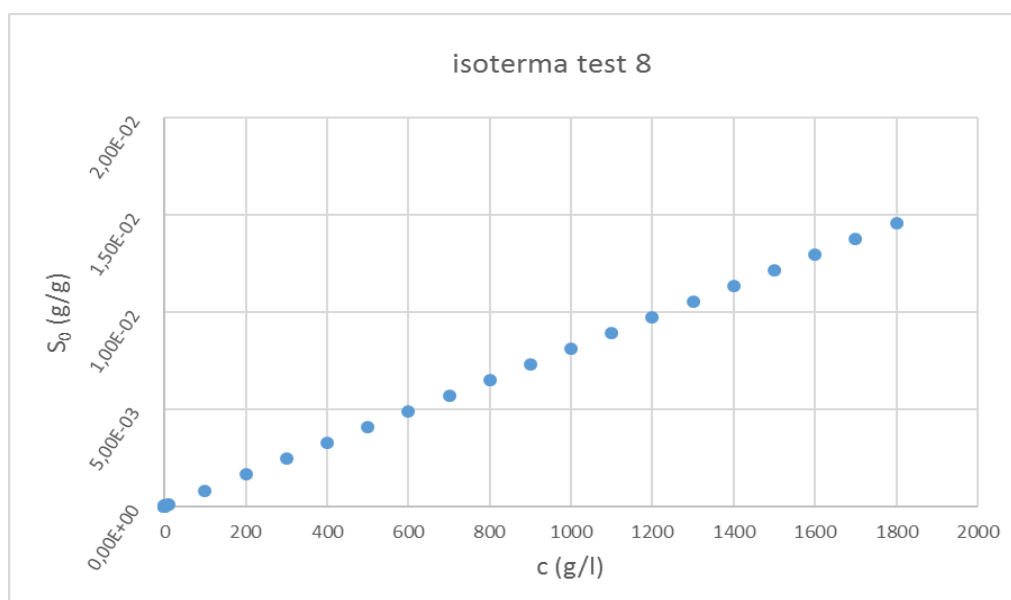


Fig. 6.19: isoterma del test 8, condiciones de columna heterogénea. Fuente: elaboración propia.

También en este caso el predominio es lineal, por concentraciones por encima de 0,1 g/m³. Tratando los datos como si fuera un test en condiciones lineales, se calcula el retardo teórico de la simulación (Ecuación [7]), $R = 31,4$. Esta se presenta como la gran diferencia respecto al test 7. El valor del coeficiente de retardo teórico para este test es 26,2 veces más grande respecto al test 7 (Tabla 10).

Tabla 10: comparativa entre retardo teóricos. Fuente: elaboración propia

	$t_{50\%}(s)$	R	R (teórico)
test 7	500	1	1,2
test 8	-	-	31,4
test 3	-	-	4E+12
test 4	500	1	(-)

Se calcula una vez más la adsorción teórica y se compara con la experimental calculada gracias al gráfico de Fig. 6.20:

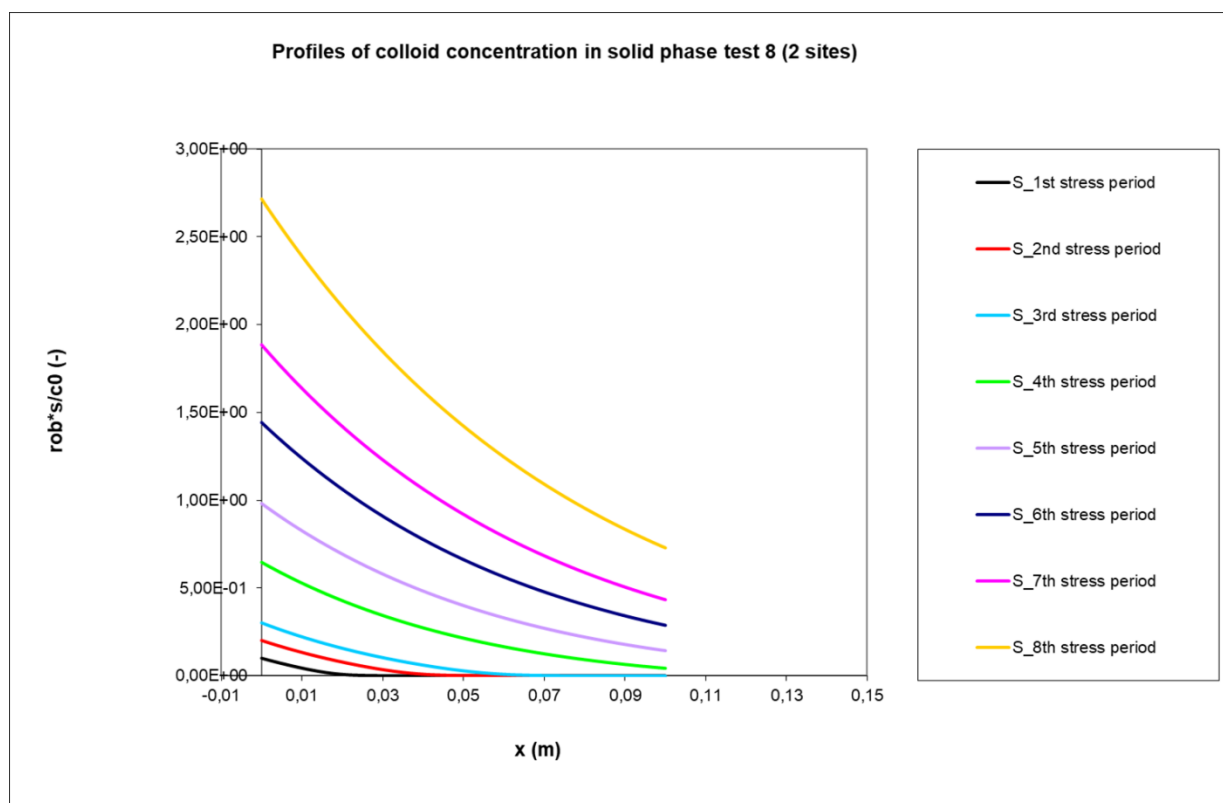


Fig. 6.20: representación de los perfiles de concentración de NPs a lo largo de la columna, test 8. Fuente: MNM1D Main File

Tabla 11: Comparativa entre adsorción teórica y experimental para el test 8, 1,2 y CFT. Fuente: elaboración propia.

	K_{eq}	S_0 (medida)	$K_{eq} * c_0$ (S_0 teorico)
test 8	8,09E-06	1,80E-03	8,09E-03
test 1	1,33E-07	1,33E-04	1,33E-04
test 2	5,33E-07	5,33E-04	5,33E-04
test 3 (CFT)	1,07E+06	3,17E-03	1,07E+09

Los resultados de Tabla 11 sugieren que sí hubo retención alta (comparación con los valores del test 3), pero que la adsorción teórica se queda 4,5 veces por encima de la medida. De la misma manera en que se hace para la simulación 3 (CFT), se calcula la cantidad de NPs retenidas por el MP: salen 0,24 gramos de NPs salen de la columna a lo largo del test, es decir alrededor del 56% de las NPs totales utilizadas. El 44% se retiene en columna, alrededor de la mitad respecto el test de filtración (test 3, 86% NPs retenidas).

Finalmente se puede afirmar que en los dos testes realizados simulando condiciones de columna heterogéneas sí hubo retención, al contrario que en los testes tipo 5 y 6 tipo Langmuir. Esto es concorde con el predominio del modelo de equilibrio lineal.

7. Conclusiones

Tras haber analizados los datos de las simulaciones efectuadas, proporcionados por el modelo unidimensional MNM1D apto a simulaciones de fenómenos de transporte de nanopartículas en medios porosos, se afirma haber acrecido el nivel de conocimiento acerca de las dinámicas que gobiernan estos fenómenos:

Primariamente, en el proceso de elegir los parámetros de operación más adecuados, entre los demás parámetros se prestó especial atención al valor de la dispersión hidrodinámica. Con el análisis de sensibilidad del Anexo II, se evalúa el tipo de deformación aportado por la variación de este parámetro: se observa una rotación horaria del perfil con el aumentar de la dispersión y una bajada gradual del pico máximo con la disminución de este parámetro. Otra observación posible es que al aumentar de la dispersión disminuye el retardo respecto al trazador.

Los perfiles de concentración de NPs a la salida de la columna (breakthrough) permiten calcular el retardo experimental (ecuación 14) y, en las simulaciones lineales y pseudo-lineales, confrontarlo con el teórico (ecuación 7).

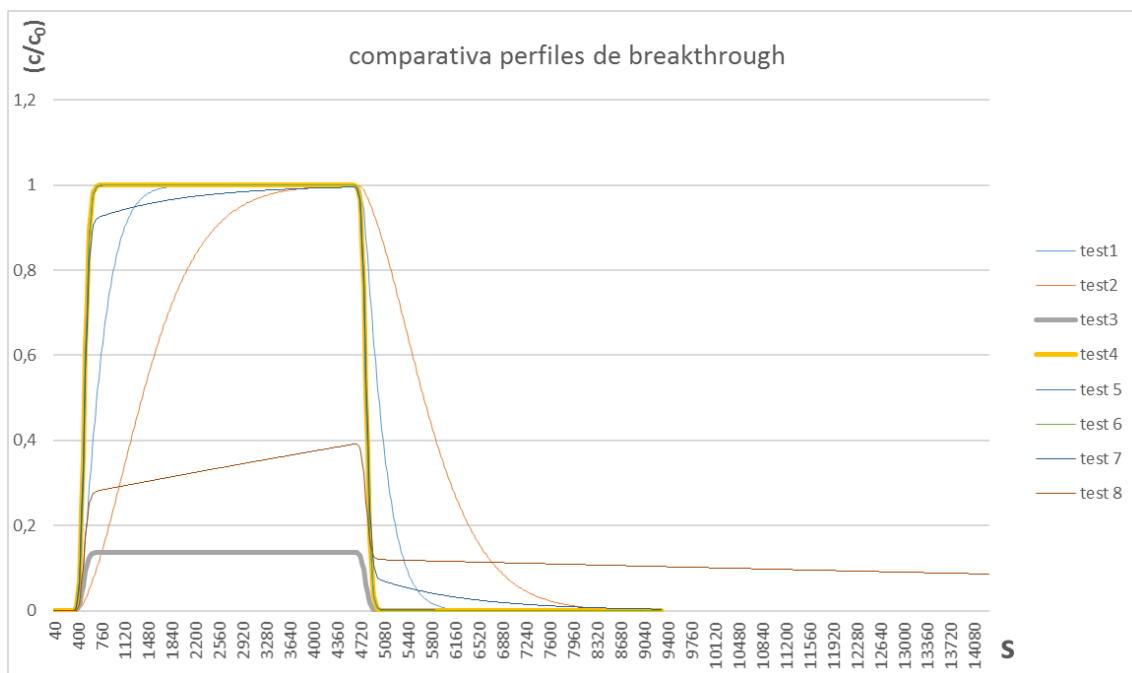


Fig. 7.1: comparativa general perfiles de “breakthrough”, testes 1-8. Trazador (4) y CFT (3) en evidencia. Fuente: elaboración propia.

Tabla 12: comparativa general coeficientes de retardo experimental vs. teórico. Fuente: elaboración propia

	R calculado ($t_{50\%}/t_0$)	R teorico
test 1	1,38	1,5
test 2	2,76	3
test 5	≈ 1	-
test 6	≈ 1	.
test 7	1	1,2
test 8	-	31,4

En las simulaciones 1 y 2 se observa un cierto retardo, confirmado (error del 8% considerado despreciable) por los datos insertado en el modelo de equilibrio utilizado para la validación del modelo MNM1D en la referencia (T. Tosco y R. Sethi, 2009). En la primera simulación se observa la mitad del retardo respecto a la segunda, y esto está directamente relacionado de manera proporcional con las diferencias en los coeficientes de unión y liberación utilizados para estas simulaciones: en el test 1 k_a es la mitad de k_d y al revés en la siguiente simulación donde el retardo experimental acaba siendo el doble. En las simulaciones 5 y 6 tipo Langmuir, los retardos observados son muy próximos a la unidad, ósea nulos, índice de la posibilidad que la retención por parte del MP es baja. No se calculan los retardos teóricos para estas dos simulaciones por la no linealidad del patrón que las gobierna. En cuanto a las últimas dos simulaciones: en el test 7 el retardo experimental es muy próxima a la unidad, aunque observando el grafico de este apartado se nota como la concentración tarda más de trazador y perfil del test 1 en acercarse al equilibrio y, de manera coherente, tarda más en volver a bajar hacia valores próximos a cero. Esto podría ser directamente relacionado con los valores de las constantes de unión y liberación utilizados en esta simulación. Efectivamente para el test 7 los coeficientes de unión tienen valores mayores respecto a los de liberación para los dos sitios, mientras en el test 1 es al revés. Hay que destacar que no se puede calcular el coeficiente de retardo para el test 8 por la razón que la concentración a la salida nunca llega al 50% de la concentración inicial. En estas últimas dos simulaciones se es posible que haya más retención respecto las demás.

Con el fin de confirmar estas hipótesis se calculan las ratios de retención expresados como gramos de NPs adsorbidos para cada gramo de medio poroso, analizando los datos de concentración a lo largo de la columna presentados por el modelo matemático:

Tabla 13: comparativa generas de las adsorciones. Fuente: elaboración propia.

	S₀ (medida) (g NPs/g arena)
test 1	1,33E-04
test 2	5,33E-04
test 5	2,13E-06
test 6	5,00E-06
test 7	5,87E-05
test 8	1,80E-03

Es evidente como para las simulaciones 5 y 6 tipo Langmuir, hay menos retención respecto a las simulaciones lineales 1 y 2 (dos órdenes de magnitud de diferencia) y menos respecto a las últimas dos gobernadas por un patrón de equilibrio mixto (un orden de magnitud respecto la 7 y tres respecto la 8). Estos resultados reflejan las condiciones que se querían simular en principio, es decir son concordes con las combinaciones de los coeficientes de unión y liberación utilizados en cada test efectuado. Donde el coeficiente de unión. En cuanto a las dos simulaciones con patrón de equilibrio mixto, donde había más incertidumbre sobre cuál de los patrones de equilibrio podía prevalecer en el dualismo, se observa una prevalencia neta del patrón lineal respecto al patrón Langmuir. Sin embargo, estas simulaciones se consideran más flexibles, por el hecho que consiguen representar condiciones del medio poroso más complejas.

Finalmente, se considera muy interesante poder efectuar en futuro simulaciones con fuerza iónica no constante y sucesivamente utilizar los conocimientos obtenidos con este trabajo para efectuar simulaciones tridimensionales, con el objetivo de acercarse más aun a una configuración más fiel a un escenario realista.

8. Referencias

- Grazyna Bystrzejewska-Piotrowska, Jerzy Golimowski, Pawel L. Urban, Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management, In Waste Management, Volume 29, Issue 9, 2009, Pages 2587-2595, ISSN0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.04.001>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X09001354>)
- Li W-R, Xie X-B, Shi Q-S, Zeng H-Y, OU-Yang Y-Sh, Chen Y-B (2010) Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. Appl Microbiol Biotechnol 85:1115–1122. doi:10.1007/s00253-009-2159-5
- Bradford, S. A., S. R. Yates, M. Bettahar, and J. Simunek, Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media, Water Resour. Res., 38(12), 1327, doi:10.1029/2002WR001340, 2002.
- Milano G, Guerra P, Forni F, Arletti R (2002) Gelatin microspheres crosslinked with d,l-glyceraldehyde as a potential drug delivery system: preparation, characterisation, in vitro and in vivo studies. Int J Pharm 215:175–184
- P. G. Tratnyek and R. L. Johnson, “Nanotechnologies for environmental cleanup,” Nano Today, vol. 1, no. 2, pp. 44–48, 2006.
- Zhang, W. Journal of Nanoparticle Research (2003) 5: 323. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>
- R. A. Crane and T. B. Scott, “Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology,” Journal of Hazardous Materials, vol. 211-212, pp. 112–125, 2012.
- Hartland, A., Lead, J. R., Slaveykova, V. I., O'Carroll, D. & Valsami-Jones, E. (2013) The Environmental Significance of Natural Nanoparticles. Nature Education Knowledge 4(8):7
- EPA Progress Report, Office of Research and Development, 2010. (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-12/documents/annual-report-2010.pdf>)

- Iravani S., Korbekandi H., Zolfaghari B. (2015) Phytosynthesis of Nanoparticles. In: Siddiqui M., Al-Whaibi M., Mohammad F. (eds) Nanotechnology and Plant Sciences. Springer, Cham
- Generalized Guideline for Application of Nanoremediation, Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment, Project Nr.: 309517. EU, 7th FP, NMP.2012.1.2
- NanoRem 6 AIRE NanoRem Bulletin (2017). (<https://www.claire.co.uk/nanorem>)
- Kretzschmar R, Borkovec M, Grolimund D, Elimelech M (1999) Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advan Agron* 66: 121–193.
- Tosco T, Tiraferri A, Sethi R (2009) Ionic strength dependent transport of microparticles in saturated porous media: modeling mobilization and immobilization phenomena under transient chemical conditions. *Environ Sci Technol* 43(12):4425–4431.
- Logan BE, Passow U, Alldredge AL, Grossart H-P, Simont M (1995) Rapid formation and sedimentation of large aggregates is predictable from coagulation rates (half-lives) of transparent exopolymer particles (TEP). *Deep-Sea Res II Top Stud Oceanogr* 42:203–214
- Privman V, Goia DV, Park J, Matijevic E (1991) Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors. *J Colloid Interface Sci* 213:36–45
- Sujoy B Roy, David A Dzombak (1996) Colloid release and transport processes in natural and model porous media, In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 107, , Pages 245-262, ISSN 0927-7757, [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03367-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03367-X). (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579503367X>)
- Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K., Sticher, H. (1996). Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3118–3123
- M. Th. van Genuchten, J. Šimunek, F. J. Leij, N. Toride, M. Šejna (2012). STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. *Transactions of the ASABE*. 55(4): 1353-1366. (doi: 10.13031/2013.42247).

- Bianco, Carlo & Tosco, Tiziana & Sethi, Rajandrea. (2016). A 3-dimensional micro- and nanoparticle transport and filtration model (MNM3D) applied to the migration of carbon-based nanomaterials in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*. 193.10.1016/j.jconhyd.2016.08.006.